



Titre: Magnétophotoluminescence de dyades d'azote uniques dans le
Title: GaAs

Auteur: Claudéric Ouellet-Plamondon
Author:

Date: 2010

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ouellet-Plamondon, C. (2010). Magnétophotoluminescence de dyades d'azote
Citation: uniques dans le GaAs [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal].
PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/346/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/346/>
PolyPublie URL:

**Directeurs de
recherche:** Sébastien Francoeur
Advisors:

Programme: Génie physique
Program:

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DE DYADES D'AZOTE UNIQUES DANS LE
GaAs

CLAUDÉRIC OUELLET-PLAMONDON
DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLÔME DE
MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE PHYSIQUE)
AOÛT 2010

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

MAGNÉTOPHOTOLUMINESCENCE DE DYADES D'AZOTE UNIQUES DANS LE
GaAs

présenté par : OUELLET-PLAMONDON Claudéric.

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ROCHEFORT Alain, Ph.D., président.

M. FRANCOEUR Sébastien, Ph.D., membre et directeur de recherche.

M. LEONELLI Richard, Ph.D., membre.

Remerciements

Premièrement, je souhaite remercier les professeurs Alain Rochefort et Richard Leonelli d'avoir accepté de faire l'évaluation de ce mémoire. Je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Sébastien Francoeur pour son support constant et sa grande disponibilité. Qu'il soit aussi présent et toujours prêt à répondre mes nombreuses questions fut pour moi très constructif pour mon cheminement. De plus, avoir comme directeur un expert en spectroscopie et en physique expérimentale m'a fait découvrir les joies de ce domaine. Ce fut un privilège de l'avoir comme mentor.

Je tiens à remercier Stéphane Marcet avec qui j'ai eu le plaisir de travailler tout au long de ma maîtrise. Son aide et ses nombreux conseils ont été plus que formateur autant du côté expérimental que théorique. Ce projet de maîtrise n'aurait pas été ce qu'il est maintenant s'il n'avait été présent. Sa rigueur et son acharnement au travail sont pour moi quelque chose d'encore inégalé.

Je veux souligner aussi ma reconnaissance pour mes collègues du laboratoire de spectroscopie de nanostructure ainsi que mes partenaires de bureau avec qui j'ai eu de nombreuses discussions. Cette expérience fut très enrichissante et j'en garde de bons souvenirs.

Finalement, je souhaite remercier mes parents et amis qui m'ont supporté tout au long de ma maîtrise et qui ont bien voulu m'écouter parler de nombreuses fois d'un sujet qui n'est pas toujours facile à comprendre.

Résumé

Dans le but de réaliser une source de lumière quantique, plusieurs émetteurs ont été envisagées allant des lasers aux boîtes quantiques. Un des candidats pourrait être une dyade d'azote dans le GaAs. Cette nanostructure est composée de deux atomes d'azote en proche voisin se substituant à deux atomes d'arsenic. De même valence que l'arsenic, ce sont les effets combinés de la différence d'électronégativité et de la petite taille des atomes d'azote qui forment un puits de potentiel attractif pour l'électron. Celui-ci lie un trou par interaction coulombienne, formant ainsi un exciton lié à la dyade dont on peut observer la luminescence.

Ce mémoire présente une étude expérimentale portant sur la structure fine de l'émission provenant de dyades d'azote uniques. La photoluminescence de ces dyades est réalisée à l'aide d'un microscope confocal à haute résolution spatiale et sous un champ magnétique pouvant aller jusqu'à 7 T. La résolution spatiale de ce montage combinée à la densité surfacique de dyades de l'échantillon étudié permet de faire l'étude des propriétés d'une seule dyade à la fois. Puisque la symétrie C_{2v} des dyades étudiées lève la dégénérescence des niveaux excitoniques sans champ magnétique, il est possible d'observer quatre ou cinq transitions excitoniques, tout dépendant de l'orientation de la dyade avec la direction d'observation. À l'aide d'un hamiltonien considérant l'interaction d'échange, le champ cristallin et l'effet Zeeman, on modélise les énergies des niveaux excitoniques ainsi que leurs probabilités de transitions. De plus, on confirme les différents états de polarisation linéaire de ces transitions. Ce modèle nous permet de déterminer des plages de validité pour le facteur g de l'électron ainsi que les facteurs isotropes et anisotropes de l'interaction du trou avec le champ magnétique. Enfin, le coefficient diamagnétique nous permet de calculer un rayon de l'électron de 16.2 Å, confirmant que celui-ci est fortement localisé à la dyade.

Parmi les dyades étudiées, un certain nombre d'entre elles possèdent une émission qui contraste avec celle généralement observée. Dans un premier cas, on trouve que l'environnement de celles-ci vient perturber les états excitoniques de sorte que seulement les deux transitions à plus hautes énergies sont observables. Dans un second cas, on observe une transition supplémentaire qui est dépolarisée et toujours à plus basse énergie. On démontre que cette transition est associée à un exciton chargé, indiquant pour la première fois que ces états sont observables sur une dyade isoélectronique. L'ensemble de ces travaux permet donc une meilleure compréhension des états excitoniques liés à une dyade d'azote et ouvre la voie pour la réalisation de diverses applications.

Abstract

On the goal to achieve an efficient quantum light source, there are many possibilities ranging from lasers to quantum dots. One of those candidate is to use a single nitrogen dyad in GaAs. This nanostructure is composed of two nitrogen atoms in nearest neighbors substituting for two arsenic atoms. Since both of those atoms have the same valence, the combined effect of the electronegativity and the small size of the nitrogen atoms form a potential well which attracts an electron. A hole is then bound to the electron via coulomb interaction, creating a bound exciton at the dyad from which the luminescence can be studied.

In this work, we present an experimental study of the fine structure of the emission from single nitrogen dyads. The photoluminescence measurements are realised using a high resolution confocal microscope and under a magnetic field of up to 7 T. The spatial resolution combined with the sample's surface density of nitrogen dyads allows studying the properties of individual dyads. Since the C_{2v} symmetry of the dyad lifts the degeneracy of the excitonic levels without magnetic field, four or five transitions are observed, depending on the orientation of the dyad with respect to the observation axis. Using a Hamiltonian taking into account the exchange interaction, the local crystal field and the Zeeman effect, the energies of excitonic states as well as their transition probabilities are modelised. This model reproduces the linear polarization of the emitted photons and is used to determine a range of acceptable values for the g -factor of the bound electron as well as the isotropic and anisotropic factors of the interaction of the weakly-bound hole with the magnetic field. Furthermore, from the diamagnetic shift, the radius of the wavefunction of the electron is evaluated at 16.2 Å, confirming that it is strongly localized to the dyad.

Of all the dyads studied, a certain number of them had an emission strikingly different from the ones usually observed. In a first case, the environment perturbed the excitonic states making only the two states at higher energy observable. In a second case, an additional depolarised transition is observed at lower energy. We show that this transition is associated to a charged exciton, indicating for the first time that these nanostructures can bind multiple charges like their larger epitaxial and colloidal counterpart. This work gives a better comprehension of excitons bound to a nitrogen dyad and opens the way to many applications.

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	iv
Abstract	v
Table des matières	vi
Liste des tableaux	ix
Liste des figures	x
Liste des symboles et indices	xvi
Chapitre 1 Introduction	1
Chapitre 2 Spectroscopie par photoluminescence et impuretés isoélectroniques . . .	5
2.1 Photoluminescence de nanostructures	5
2.2 Impuretés isoélectroniques	9
Chapitre 3 Microscope confocal cryogénique	18
3.1 Description du microscope confocal	18
3.1.1 Aperçu général du microscope	18
3.1.2 Système optique et positionnement	20

3.1.3	Système de détection	22
3.1.4	Efficacité du microscope	23
3.2	Étalonnage de la réponse en polarisation du microscope	24
3.2.1	Réponse en polarisation	24
3.2.2	Analyse de l'émission polarisée	27
Chapitre 4 Photoluminescence de dyades d'azote uniques I. Dyade dans le plan et hors plan		
4.1	Description de l'échantillon	30
4.2	Photoluminescence	32
4.2.1	Présentation des résultats	32
4.2.2	Modélisation d'une dyade à partir d'un hamiltonien de spin	36
4.2.3	Analyse de la photoluminescence	42
4.3	Magnétophotoluminescence	50
4.3.1	Présentation d'une dyade sous champ magnétique	51
4.3.2	Modélisation d'une dyade sous champ magnétique	51
4.3.3	Analyse de la magnétophotoluminescence	53
Chapitre 5 Photoluminescence de dyades d'azote uniques. II. Dyades perturbées dans le plan		
5.1	Dyades présentant seulement deux transitions excitoniques	61
5.1.1	Présentation des résultats avec et sans champ magnétique	61
5.1.2	Modélisation de la photoluminescence	65
5.2	États excitoniques chargés	74

5.2.1	Présentation des résultats avec et sans champ magnétique	74
5.2.2	Analyse de l'exciton chargé	80
Chapitre 6	Conclusion	93
Références	98

Liste des tableaux

TABLEAU 2.1	Nombre de transitions pour différent groupe de symétrie. * La sixième transition provient d'un mélange avec un état interdit.	9
TABLEAU 2.2	Groupe de symétrie associés aux différentes configurations de dyade d'azote NN_i [23].	12
TABLEAU 5.1	Variation de l'énergies (en meV) des différentes raies excitoniques pour la dyade D_1 et les dyades D_3 et D_4 . Ici $\Delta E_i = E_i(6\text{ T}) - E_i(0\text{ T})$, l'indice i indique la transition. Pour les dyades à deux raies excitoniques, l'assignation correspond à celui fait à la figure 5.1. * Valeur prise à $B=5.5\text{ T}$	65
TABLEAU 5.2	Énergie des niveaux excitoniques calculés à partir de l'hamiltonien 4.2 ainsi que leurs forces d'oscillateur relative selon les axes de la dyade (voir figure 4.7). Les paramètres utilisés sont ceux obtenus pour la dyade D_3 en prenant comme référence les branches excitoniques supérieures (relation 5.1).	70
TABLEAU 5.3	Composante moyenne linéaire (g en valeur absolue) et quadratique (γ) pour l'exciton neutre (dyade D_1) et les deux excitons chargés. Le premier terme linéaire pour la dyade D_5 provient de la moyenne des transitions T_2 et T_3 tandis que le deuxième terme provient des transitions T_1 et T_4	84

Liste des figures

FIGURE 2.1	Schéma représentant la structure de bande d'un semiconducteur à gap direct au point Γ	6
FIGURE 2.2	Maille élémentaire comportant une dyade d'azote. Les atomes bruns représentent le gallium tandis que les atomes bleus peuvent être soit de l'arsenic ou du phosphore (pour une maille de GaAs ou de GaP). Les atomes en rouge représentent les atomes azote substitutionnels à l'arsenic ou au phosphore formant la dyade.	11
FIGURE 2.3	Spectre de photoluminescence d'une dyade d'azote dans le GaP selon Thomas <i>et al.</i> [63].	12
FIGURE 2.4	Énergie des différentes configurations de dyade d'azote par rapport au minimum de la bande de conduction du GaAs	15
FIGURE 3.1	Schéma du microscope confocal, la partie hachurée se trouve à l'intérieur du cryostat.	21
FIGURE 3.2	a) Carte en polarisation prise à 4.3 K avec une lame $\lambda/2$ sur la totalité de la caméra CCD. b) Rapport de l'intensité sur l'intensité maximale en fonction de l'angle de rotation de la lame pour trois régions sur la CCD soit aux deux extrêmes et une centrale.	25
FIGURE 3.3	a) Carte en polarisation prise à 4.3 K avec une lame $\lambda/4$ sur la totalité de la caméra CCD. b) Rapport de l'intensité sur l'intensité à 0° en fonction de l'angle de rotation de la lame pour trois régions sur la CCD soit aux deux extrêmes et une centrale.	26
FIGURE 3.4	Transmission d'un système composé d'une lame à retard suivit d'un polariseur en fonction de l'angle de rotation de la lame à retard pour deux états de polarisations linéaires. a) Lame $\lambda/2$. b) Lame $\lambda/4$	28
FIGURE 3.5	Transmission d'un système composé d'une lame à retard suivit d'un polariseur en fonction de l'angle de rotation de la lame à retard pour deux états de polarisations circulaires. a) Lame $\lambda/2$. b) Lame $\lambda/4$. . .	29

FIGURE 3.6	Rapport de l'intensité sur l'intensité maximale du faisceau laser d'excitation polarisé linéairement transmis par la membrane BS2 en fonction de l'angle de rotation de la lame $\lambda/2$	29
FIGURE 4.1	La partie à gauche représente un schéma de la composition de l'échantillon utilisé lors de mesures de dyade unique. La partie de droite représente la structure de la bande de conduction en fonction de la position des différentes couches d'intérêts.	31
FIGURE 4.2	Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_1) pour des angles de polarisations de 0° et 90°	33
FIGURE 4.3	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique (D_1) en fonction de l'énergie et de la polarisation.	33
FIGURE 4.4	Rapport entre la différence d'énergie des deux pics à plus haute énergie (E_1-E_2) et de ceux à plus basses (E_3-E_4) pour différentes dyades. . . .	34
FIGURE 4.5	Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_2) pour des angles de polarisations de 50° et 140° . Les flèches indiquent la position des différentes raies excitoniques.	35
FIGURE 4.6	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique (D_2) en fonction de l'énergie et de la polarisation. Les flèches indiquent la position des différentes raies excitoniques.	36
FIGURE 4.7	Système de coordonnées utilisé pour les calculs. L'axe z est choisi selon l'axe de symétrie C_{2v} de la dyade.	38
FIGURE 4.8	Calcul de l'énergie en fonction du rapport des paramètres D/a pour a) $E = 0.046$ et b) $E = -0.046$. L'épaisseur des traits représente la force d'oscillateur relative sur chacune des branches. Les couleurs correspondent aux axes x (bleu), y (rouge) et z (vert) de la dyade comme il est indiqué sur la figure 4.7.	43
FIGURE 4.9	Erreur minimale ΔE en fonction du paramètre a . Pour chaque point, la valeur de D et $-E$ qui minimise ΔE est aussi indiqué. La région délimitée par le rectangle représente la plage pour laquelle l'erreur est minimale.	45

FIGURE 4.10	Spectre de la dyade D_1 sur lequel le calcul obtenus à partir de l'hamiltonien 4.2 est superposé. Chacune des bandes représentent les meilleures valeurs de l'énergie obtenues lors du calcul, la hauteur de chacune étant proportionnelle à leur force d'oscillateur. La valeur de chacun des paramètres utilisés est indiquée dans le coin supérieur gauche. La force d'oscillateur calculée pour la transition E_4 est multipliée d'un facteur vingt pour plus de clarté.	46
FIGURE 4.11	Énergie en fonction du rapport des paramètres D/a pour $E = -0.046$ pour une paire hors plan. L'épaisseur des traits représente la force d'oscillateur sur chacune des branches. Les couleurs correspondent aux axes $x + z$ (bleu) et y (rouge) de la dyade comme il est indiqué sur la figure 4.7.	49
FIGURE 4.12	Spectre de la dyade D_2 superposé aux résultats de calcul. La valeur des paramètres utilisés est indiquée dans le coin supérieur gauche. La bande en bleu représente la raie supplémentaire obtenus par le calcul.	49
FIGURE 4.13	Magnétophotoluminescence de la dyade d'azote D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation a) de 90° et b) de 0°	52
FIGURE 4.14	Décalage diamagnétique calculé en faisant la moyenne des quatre transitions de la dyade D_1 sous champ magnétique. La ligne rouge représente une régression quadratique nous permettant de trouver le coefficient diamagnétique.	54
FIGURE 4.15	Magnétophotoluminescence de la dyade d'azote D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation a) de 90° et b) de 0° . Sur chacune des figures, les lignes indiquent le résultat du calcul obtenu à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24. Les traits noirs pointillés indiquent les transitions interdites, les traits blancs pour les transitions permises et en pointillé blanc pour les transitions permises selon la polarisation orthogonale.	56
FIGURE 4.16	ΔE en fonction des facteurs g pour l'électron et le trou, g_e et g_h pour la dyade D_1	58

FIGURE 4.17	Force d'oscillateur en fonction du champ magnétique pour les quatre transitions E_1 - E_4 de la dyade D_1	59
FIGURE 5.1	Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_3) pour des angles de polarisations de 0° et 90°	62
FIGURE 5.2	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique (D_3) en fonction de l'énergie et de la polarisation.	62
FIGURE 5.3	Énergies moyennes de paires d'états excitoniques de type D_1 ($E_{1,2}$ et $E_{3,4}$) ainsi que celle de type D_3 . Toutes les dyades présentées sont orientées dans le plan. Les points représentent l'énergies moyennes des différentes dyades observées au cours de ces travaux. Les lignes pleines indiquent la moyenne des transitions pour les dyades de type D_1 (noir) et de type D_3 (bleu). Les lignes verticales pointillées montrent la moyenne des paires $E_{1,2}$ et $E_{3,4}$ des dyades de type D_1	63
FIGURE 5.4	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_3 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour des polarisations de a) 0° et b) 90° . . .	64
FIGURE 5.5	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_3 pour des angles de polarisations de 0° et 90° sous un champ magnétique de 6.5 T.	64
FIGURE 5.6	Spectre de la dyade D_3 pour des angles de polarisations de 0° et 90° sur lequel le calcul obtenus à partir de l'hamiltonien 4.2 est superposé.	67
FIGURE 5.7	ΔE en fonction des facteurs g de l'électron et du trou pour la dyade D_3 en considérant que les transitions de la dyade correspondent aux deux états à haute énergie (cas #1).	68
FIGURE 5.8	Énergie en fonction du champ magnétique pour la dyade D_3 . Les points représentent les deux raies excitoniques mesurées et la couleur indique la polarisation. Les huit lignes représentent le calcul fait à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24 en faisant la régression sur les états à plus haute énergie (cas #1).	69

FIGURE 5.9	Photoluminescence en fonction du champ magnétique pour la dyade D_3 . Les points représentent les deux raies excitoniques mesurés, la couleur indique la polarisation. Les huit lignes représentent le calcul fait à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24 en faisant la régression sur les états à plus basse énergie (cas #2). Les paramètres utilisés sont en notation $[g_e; K; L; g_h]$ a) $[0.09; 0.72; -0.30; -0.05]$ b) $[1.05; -0.48; 0.39; 0.4]$. . .	71
FIGURE 5.10	Spectre de photoluminescence de dyade d'azote pour des angles de polarisations de 0° et 90° . E^* indique la position de l'exciton chargé .	75
FIGURE 5.11	Photoluminescence de la dyades d'azote D_1 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$	76
FIGURE 5.12	Photoluminescence de l'état E^* de la dyade D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon a) 0° et b) 90° . Les panneaux c) et d) représentent les données extraites des panneaux supérieurs, les lignes étant simplement des guides visuels.	77
FIGURE 5.13	Spectre de photoluminescence de la dyade d'azote D_5 pour des angles de polarisations de 0° et 90°	78
FIGURE 5.14	Photoluminescence de la dyade d'azote D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$	78
FIGURE 5.15	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$	79
FIGURE 5.16	Photoluminescence de la dyade D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/4$	80
FIGURE 5.17	Photoluminescence de la dyade D_5 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon a) σ_- et b) σ_+	81
FIGURE 5.18	Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_5 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour des polarisations σ_+ et σ_- . Les quatre lignes représentent une régression quadratique où le terme quadratique est fixé par le coefficient diamagnétique $\gamma_{D_5} = 2.27 \pm 0.07 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. .	82

- FIGURE 5.19 Photoluminescence de l'état E^* de la dyade D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon 0° 90° . Les lignes associées aux transitions E_1^* et E_2^* sont des régressions quadratiques tandis que les lignes associées aux transitions E_3^* et E_4^* sont simplement des guides visuels. 83
- FIGURE 5.20 Schéma représentant la variation des niveaux d'énergies initial ($|hhe\rangle$) et final ($|h\rangle$) pour un exciton chargé positivement en fonction du champ magnétique. Les flèches pleines et pointillées indique les transitions permises et interdite. 87
- FIGURE 5.21 Énergie en fonction du champ magnétique pour une dyade dans le plan, calculé à partir de l'hamiltonien 4.2 en imposant que l'interaction d'échange soit nulle. 89

Liste des symboles et indices

SYMBOLES

f :	Longueur focale
R :	Coefficient de reflexion
T :	Coefficient de transmission
I :	Intensité lumineuse
D_i :	i ème dyade d'azote présentée
E_i :	Énergie du niveau excitonique i
a :	Paramètre décrivant l'interaction d'échange
D :	Paramètre décrivant la déformation axiale du champ cristallin
E :	Paramètre décrivant la déformation tangentielle du champ cristallin
K :	Paramètre décrivant l'interaction isotrope d'un trou avec le champ magnétique
L :	Paramètre décrivant l'interaction anisotrope d'un trou avec le champ magnétique
g_i :	Facteur g pour la particule i
γ_{D_i} :	Coefficient diamagnétique de la dyade D_i
$ \psi_i\rangle$:	Fonction d'onde associé au niveau excitonique i
$ m, s\rangle$:	Fonction d'onde de deux particules, la première de nombre quantique m et la seconde de nombre quantique s
$ J, m_J\rangle$:	Fonction d'onde d'une particule de moment angulaire total J et ayant pour valeur m_J
α :	État de spin <i>up</i>
β :	État de spin <i>down</i>
\mathbf{S}, \mathbf{J} :	Opérateur de spin et de moment angulaire total
σ_i :	Matrice de Pauli selon l'axe i
$m_{J,Jh}$:	Nombre quantique de moment angulaire total pour le trou
s :	Nombre quantique de spin
$P_{ \Psi_i\rangle k}$:	Probabilité de transition d'un état $ \psi_i\rangle$ dans la direction k

INDICES

max :	relatif à une intensité maximale
0 :	relatif à une intensité initiale
LR :	relatif à une lame à retard
T :	relatif à une quantité transmise
i, ini :	relatif à une quantité ou état initial
f :	relatif à un état final
EX :	relatif à l'interaction d'échange
CF :	relatif au champ cristallin
e :	relatif à l'électron
h :	relatif au trou
α :	relatif au spin <i>up</i>
β :	relatif au spin <i>down</i>
J :	relatif au moment angulaire total
Jh :	relatif au moment angulaire total du trou
s :	relatif au spin de l'électron

Chapitre 1

Introduction

Les nanostructures semiconductrices à confinement quantique ont été le sujet de nombreuses études, car elles possèdent des caractéristiques très intéressantes. Il est possible de manipuler leurs états électroniques et excitoniques à l'aide de leur composition, de leur taille et de leur forme. De plus, leurs propriétés d'émission sont fonction de ces paramètres. Par exemple, une boîte quantique, c'est-à-dire une nanostructure ayant un confinement selon trois dimensions, est très prometteuse pour la réalisation d'une source de lumière dont les dimensions sont de quelques nanomètres. En particulier, elles sont des candidates pour la fabrication d'une source de photons uniques [38, 51, 54, 55, 61] ou encore une source de photons intriqués [3, 10, 58, 59]. La statistique d'émission « *sous poissonienne* » de ces sources diminue de beaucoup la probabilité d'émettre plus d'un photon simultanément [38], leur donnant un net avantage pour la génération de lumière quantique comparativement à l'utilisation d'un laser fortement atténué. De plus, leur très petite taille laisse entrevoir une intégration simple avec un dispositif optoélectronique. L'utilisation de sources de photons uniques et intriqués efficaces pourrait avoir une importance cruciale pour des avancées dans le domaine de l'information quantique. Entre autres, il a été démontré qu'avec ce type de source, il serait possible de faire de la cryptographie qui soit totalement fiable puisque l'information est cryptée suivant certains principes de physique quantique ne pouvant être violés [8, 9]. Il y a donc un grand intérêt envers ces nanostructures puisqu'elles pourraient avoir un impact significatif pour le domaine de la cryptographie quantique et du transfert d'information sécuritaire.

Bien que les boîtes quantiques présentent des caractéristiques intéressantes, certains aspects les rendent moins pratique. Le type de boîte qui est habituellement étudié sont des boîtes quantiques auto-assemblées. Le principal problème avec celles-ci est qu'on ne peut avoir un contrôle bien précis quant à ses dimensions [32, 60]. Ainsi, l'élargissement inhomogène engendre une distribution en énergie d'émission qui est assez grande [5, 32]. Ceci est d'autant plus problématique si l'on cherche à intégrer une boîte dans un dispositif par exemple en plaçant celle-ci dans une cavité [7, 54, 56]. N'ayant pas un grand contrôle sur la longueur d'onde d'émission, une faible fraction des boîtes créées seront résonantes avec la cavité et,

bien entendu, si on essaie de ne placer qu'une seule boîte dans une cavité, les chances que l'émission soit adéquatement couplée avec celle-ci seront très faibles. Une autre conséquence de l'auto assemblage des boîtes quantiques est qu'en plus de la taille, la symétrie de la boîte ne peut être précisément définie [1, 5]. Il sera expliqué dans ce travail comment la symétrie d'une nanostructure détermine le comportement des états excitoniques et ses propriétés d'émission. Donc, ne connaissant pas la symétrie de la nanostructure, on ne peut savoir a priori quelle est la dégénérescence des états excitoniques, ce qui peut jouer un rôle important, notamment pour la possibilité de générer une source de photons intriqués.

D'autres types de structures peuvent aussi être utilisés, par exemple les boîtes quantiques colloïdales [42], les centres de couleur dans le diamant [69] ou encore des molécules organiques uniques [37]. Dans chacun des cas, l'intérêt provient du fait que ces émetteurs peuvent opérer à température ambiante. Par contre, aucun d'entre eux ne peut être facilement intégrable dans un dispositif conçu à base de semiconducteurs et contrôlé électriquement.

Nous proposons l'utilisation d'un émetteur dont la taille est encore plus petite qu'une boîte quantique et basé sur un semiconducteur conventionnel. Il s'agit des impuretés isoélectroniques. On dit qu'une impureté est isoélectronique lorsque celle-ci possède la même valence qu'un des atomes du matériau hôte [26]. Comme nous le verrons plus loin, ces impuretés peuvent lier des excitons dont les niveaux d'énergie dépendront, entre autres, du nombre d'impuretés constituant la nanostructure et de leur séparation interatomique. Bien que les impuretés d'azote dans le GaP aient été étudiées dans les années 1960 [41, 63, 62] pour la fabrication de diode électroluminescente, ce n'est que tout récemment qu'elles ont commencé à être considérée comme des nanostructures offrant de nombreux avantages [20]. Ces impuretés sont particulièrement intéressantes du fait qu'elles viennent compenser certaines lacunes des boîtes quantiques auto-assemblées. En effet, une nanostructure composée de quelques atomes seulement possède une symétrie bien définie donc un niveau de dégénérescence préalablement déterminé et dont nous pouvons aisément tirer profit. De plus, une même nanostructure isoélectronique sera identique peu importe son mode de fabrication (par exemple la croissance épitaxiale, l'implantation ionique) et sa position dans le matériau hôte (en négligeant les effets locaux causés par l'environnement de celle-ci). Cet aspect rend les impuretés isoélectroniques des candidats particulièrement intéressants pour des utilisations en photonique puisqu'on peut en connaître les caractéristiques exactes avant son l'intégration.

Deux nanostructures composées d'impuretés isoélectroniques ont été principalement étudiées : les atomes uniques ainsi qu'une structure composée de deux atomes qu'on nomme une dyade. Toutefois, bien peu de ces études ont traité des propriétés dans le cas d'une structure unique

[20, 27, 28]. L'élargissement inhomogène créé par une mesure d'ensemble rend inaccessible un certain nombre de caractéristiques reliées à la structure fine ainsi que les interactions définissant les états excitoniques qui sont difficilement étudiable. Pour ce projet de maîtrise, il a été choisi de faire l'étude d'une dyade composée d'atomes d'azote en substitution à l'arsenic dans le GaAs. Une principale raison provient du fait que ce n'est que tout récemment qu'il a été possible d'obtenir des échantillons dont les densités surfaciques de dyade permettent d'en faire l'étude une à la fois. De plus, celle-ci sont assez similaires aux dyades d'azote dans le GaP sur lesquels plusieurs mesures d'ensemble ont été réalisées, ce qui nous donne une certaine base théorique sur les attentes possibles dans le cas du GaAs. Bien évidemment, la disponibilité d'échantillons de qualité pour cette nanostructure a aussi orienté notre choix.

Ce projet de maîtrise se veut en quelque sorte une continuité des travaux plus récents qui ont été réalisés sur cette nanostructure [20, 28]. Avant de pouvoir atteindre l'étape de l'application, il est primordial d'avoir une connaissance avancée de cette structure si l'on veut pouvoir tirer profit de ses caractéristiques uniques. La première particularité de ce projet est qu'on fait l'étude d'une seule dyade à la fois. Cet aspect est essentiel dans l'optique où l'on désire faire un émetteur unique de lumière. Le type de caractérisation qui sera effectué est la photoluminescence, c'est-à-dire l'émission de lumière provenant d'une dyade après que celle-ci ait été excitée par une source laser. À l'aide de cette technique, on cherche à comprendre les particularités des états excitoniques liés à la dyade et les transitions optiques qu'ils engendrent. Ainsi, on analysera la longueur d'onde d'émission, le nombre de transitions excitoniques et leur polarisation. Bien que des premières mesures aient déjà été faites pour les dyades d'azote dans le GaAs, il reste beaucoup d'aspects qui demeurent incompris. Pour ce projet, on désire quantifier les différentes interactions et perturbations qui entrent en jeu et viennent affecter les états excitoniques, ce qui n'a pas encore été fait. De plus, l'étude du comportement des états excitoniques lorsque la dyade est soumise à un champ magnétique sera étudiée. Ce type d'analyse s'avère très utile, car elle donne accès à certains aspects qui sont en partie cachés à champ nul comme par exemple le niveau de dégénérescence des états excitoniques ou encore l'étendue spatiale des fonctions d'ondes.

Le travail présenté dans ce mémoire sera organisé comme suit. Le chapitre 2 fait tout d'abord un survol des notions théoriques essentielles. Il sera question des principes de base de la photoluminescence et particulièrement de l'émission des nanostructures. Nous verrons, à partir de la symétrie et du spin, comment il est possible de modéliser l'énergie, la polarisation et la force d'oscillateur des transitions excitoniques. Ensuite, une revue de la littérature sur les impuretés isoélectroniques sera présentée. En particulier, il sera question des impuretés d'azote dans le GaP et le GaAs. En passant en revue différents travaux qui ont été faits sur cette

nanosstructure, il sera plus aisé de saisir certaines limites actuelles dans leur compréhension et ainsi situer nos travaux par rapport à la littérature actuelle.

Le chapitre 3 traite ensuite du montage expérimental qui a été utilisé. Il s'agit d'un microscope confocal cryogénique dont les principales caractéristiques permettent de faire l'étude de dyades uniques à une température de 4.3 K. Les diverses composantes du microscope seront présentées pour expliquer le fonctionnement du montage et analyser ses capacités. Finalement, une analyse sera faite pour traiter de la calibration ainsi que de la réponse en polarisation du microscope. Puisque les différentes mesures réalisées tiennent compte de la polarisation de la lumière, cette analyse permet de déterminer l'influence des composantes du microscope sur celle-ci.

Les analyses expérimentales débiteront au chapitre 4. Tout d'abord, l'étude sans champ magnétique permettra de déterminer les caractéristiques d'émissions (longueur d'onde d'émission et polarisation) pour des dyades provenant de la région d'émission, mais ayant des orientations dans le cristal qui sont différentes (qui seront définie comme étant une dyade dite « dans le plan » et « hors plan »). Le tout permettra de confirmer la symétrie de la nanosstructure et de déterminer l'influence de l'interaction d'échange et du champ cristallin sur les états excitoniques observés. Ces résultats seront analysés en suivant un modèle basé sur un hamiltonien de spin pour évaluer la dégénérescence des états jumelés à un calcul de probabilité de transition pour déterminer la polarisation de ceux-ci. Par la suite, ces états seront étudiés lors de l'application d'un champ magnétique. L'observation d'un décalage diamagnétique permettra entre autres d'évaluer l'étalement des fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Finalement, il sera possible d'évaluer une plage de validité pour les facteurs g de l'électron et du trou, paramètres décrivant l'effet Zeeman linéaire.

Au chapitre 5, le même type de traitement sera effectué pour deux types de dyades dont le comportement semble dévier des observations précédentes. Dans le premier cas, il s'agit d'une dyade dont on n'observe que la moitié des transitions excitoniques prédites. Il sera montré comment il est possible d'assigner les transitions observées à celle à plus haute énergie d'une dyade habituelle en comparant les caractéristiques de ces deux dyades. Dans le but de confirmer cette analyse, deux autres hypothèses seront étudiées, soit l'assignation des transitions à plus basse énergie ainsi qu'une influence d'une barrière de potentiel sur l'échantillon. Finalement, nous présentons des résultats tout à fait inédits et surprenants. En effet, nous avons observé la présence d'états chargés. Bien que notre compréhension des états chargés demeure incomplète, nous présentons les résultats qui nous permettent sans l'ombre d'un doute de confirmer leur présence.

Chapitre 2

Spectroscopie par photoluminescence et impuretés isoélectroniques

L'essentiel des mesures effectuées au cours de ce projet repose sur l'analyse de la lumière émise par une nanostructure lors d'une excitation par un faisceau laser. L'émission de lumière à partir d'une excitation optique se nomme photoluminescence. Avant de passer à l'étude des résultats expérimentaux, il est nécessaire de faire un survol de la théorie derrière ce phénomène dans le but de comprendre trois caractéristiques importantes de la photoluminescence émise par une nanostructure : la longueur d'onde d'émission, le nombre de transitions émises ainsi que la polarisation de celles-ci (les caractéristiques temporelles ne font pas l'objet de ce travail). Une fois que le phénomène de photoluminescence sera passé en revue, l'influence du confinement sera discuté. Ceci permettra de faire ressortir certaines caractéristiques générales de la photoluminescence de nanostructures qui seront essentielles pour l'analyse des résultats présentés dans les prochains chapitres. Enfin, la deuxième section de ce chapitre traitera des nanostructures étudiées dans les chapitres subséquents, c'est-à-dire les impuretés isoélectroniques. Après une description de celles-ci, une attention particulière sera portée aux impuretés isoélectroniques composées de deux atomes d'azote, que l'on nomme une dyade. Un survol du comportement de ces dyades dans le GaP et le GaAs sera fait dans le but de mieux comprendre cette nanostructure et saisir les limites de la compréhension actuelle.

2.1 Photoluminescence de nanostructures

Dans cette première section, on passe en revue le phénomène de photoluminescence d'un semiconducteur. L'idée ici est simplement de faire ressortir les principes de bases qui seront nécessaires pour la compréhension des résultats expérimentaux. On débute avec les aspects généraux d'émission d'un semiconducteur pour ensuite discuter de l'émission associée à une nanostructure comme une boîte quantique. Pour un traitement plus détaillé, on peut consulter

des ouvrages de référence comme Klingshirn [33], Yu et Cardona [70] ainsi que Bryant et Solomon [11].

On peut expliquer le principe de la photoluminescence à partir d'un schéma simple de la structure de bande d'un semiconducteur à gap direct comme il est présenté à la figure 2.1 (similaire à celle du GaAs). On commence par exciter le matériau à l'aide d'un laser dont l'énergie associée à sa longueur d'onde est supérieure à la bande interdite (E_g) du semiconducteur. De cette façon, on excite un électron d'une bande de valence (bande inférieure sur la figure 2.1) vers un niveau de la bande de conduction (bande supérieure). Cet électron va ensuite descendre vers le minimum de la bande par interaction avec des phonons. De plus, il faut considérer le manque d'électron dans la bande de valence, auquel on associe une particule de charge positive qu'on appelle un trou. Similairement à l'électron, le trou créé lors de l'excitation va migrer vers le maximum de la bande de valence. Finalement, il y aura recombinaison de l'électron et du trou (retour de l'électron vers la bande de valence) qui aura pour effet d'émettre un photon dont l'énergie sera égale à la différence entre la bande de conduction et la bande de valence (E_g).

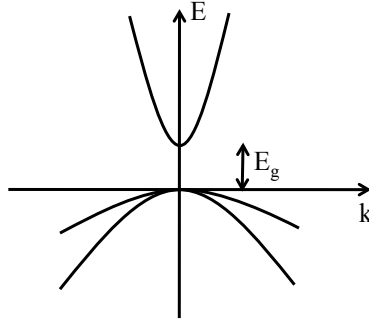


FIGURE 2.1 Schéma représentant la structure de bande d'un semiconducteur à gap direct au point Γ .

La structure des bandes de valence n'est pas aussi simple que celle de la bande de conduction. Comme on peut voir sur la figure 2.1, il y a généralement deux bandes de valences assez rapprochées en énergie qui sont caractérisées par une courbure différente (on ne tient pas compte de la bande *split-off* puisque celle-ci est suffisamment éloignée en énergie pour ne pas jouer un rôle important en photoluminescence [40]). Étant donné que la courbure d'une bande est inversement proportionnelle à la masse effective, la bande de valence supérieure correspond aux trous lourds et la bande inférieure aux trous légers. Bien que ces particules ont des masses qui sont différentes de celle de l'électron, elles possèdent le même spin de $1/2$. Toutefois, puisque les bandes de valence sont associées à des orbitales P, le moment angulaire

total du trou est différent, soit de $j=3/2$ pour les trous lourds et de $j=1/2$ pour les trous légers [70]. Généralement, lors d'un processus d'émission, on parle alors de recombinaison d'une paire électron-trou.

Il est maintenant approprié d'introduire une nouvelle particule que l'on nomme un exciton. Celle-ci consiste en une paire électron-trou dont le déplacement est corrélé dans le semiconducteur. La proximité et l'interaction coulombienne des deux particules fait en sorte qu'il y a une énergie de liaison qui lui est associée. Un état excitonique libre aura donc une énergie qui sera égale à celle de la bande interdite moins l'énergie de liaison de l'exciton, émettant à une énergie facilement observable en luminescence. On dénote deux familles d'excitons, la première est caractérisé par une forte liaison entre les deux particules et contenus dans une maille élémentaire se nomme un exciton de Frenkel. La seconde, celle qu'on retrouve habituellement dans les semiconducteurs inorganiques, est de type Mott-Wannier qui est caractérisé par une énergie de liaison plus faible due à l'écrantage des électrons de valence dans le semiconducteur [70]. Ce type d'exciton est habituellement décrit par un modèle de masse effective, ce qui permet de traiter l'exciton comme étant l'analogue d'un atome d'hydrogène de masse effective μ_r , mais contenu dans un milieu ayant une constante diélectrique $\epsilon_r\epsilon_0$.

En plus d'observer des états excitoniques libres, il est possible d'observer des excitons liés à une nanostructure. Dans le cas d'une boîte quantique, la différence de matériau entre celle-ci et le semiconducteur hôte crée une diminution (augmentation) locale dans la bande de conduction (bande de valence), venant favoriser la capture d'excitons. Le spectre émis par un exciton lié sera fonction des différentes caractéristiques de la nanostructure comme la profondeur, la taille, la composition, la largeur et la symétrie de celle-ci. Dans le cas où l'on excite le matériau à l'aide d'un laser, on crée un grand nombre de paires électron-trou qui diffuseront vers le puits créé par la boîte quantique pour ainsi former des excitons liés à cette nanostructure. Non seulement peut-on voir ces états excitoniques, mais aussi l'apparition d'état à plus de deux particules, dans le cas où la puissance d'excitation est suffisante. Ainsi, pour certaines nanostructures, on voit l'apparition de transitions qui sont assignées à des excitons chargés [50] (addition d'une charge positive ou négative), des biexcitons [34] (deux excitons confinés dans la boîte) et ainsi de suite. Comme le nombre de particules augmente, de nombreuses interactions supplémentaires définissent maintenant l'énergie associée aux différents complexes excitoniques donc à l'émission des photons. En plus de l'intensité d'excitation, le nombre et le type d'états observables dépendra des caractéristiques de la nanostructure comme mentionné plus haut.

Dans l'analyse qui sera faite tout au long de ce travail, on s'intéresse à la structure fine et à

la polarisation des photons émis, donc aux états spins de l'exciton. Pour ce faire, il faut relier l'état de spin de l'exciton à la polarisation du photon émis. Par conservation de l'impulsion, pour qu'il y ait émission de photon, le spin de l'exciton doit être de $+1$ puisque le spin du photon l'est aussi. Ceci veut dire que seuls les états $J=\pm 1$ seront radiatifs (état brillant) tandis que les états $J=\pm 2$ (l'état final est un état vide où $J=0$) sont non radiatifs (état noir). Lorsqu'il n'y a pas de mélange entre les différents états excitoniques, le nombre J est un bon nombre quantique qui nous indique quelles transitions sont permises optiquement. Dans le cas d'un état excitonique pur $J=1$, la polarisation du photon émis sera circulaire. Par contre, s'il y a un mélange de plusieurs états, la polarisation sera linéaire [11].

Un dernier aspect important à considérer est l'influence de la symétrie sur la dégénérescence des niveaux excitoniques. En considérant le spin des deux particules formant l'exciton lié, on constate qu'il peut y avoir huit états excitoniques. Ceux-ci sont créés par un produit de deux états pour l'électron ($m_s=\pm 1/2$) et quatre pour le trou ($m_J=\pm 3/2, \pm 1/2$ pour le trou lourd et léger). Toutefois, ce ne sont pas tous ces états qui sont nécessairement observables lorsqu'il n'y a aucune perturbation supplémentaire dans l'environnement de la nanostructure. Il sera montré à la section 4.2.2 comment déterminer si un état est observable ou non à l'aide d'un calcul de probabilité de transition. On détermine la dégénérescence des états en étudiant la symétrie de la structure. Plus celle-ci est de grande symétrie, plus les dégénérescences seront nombreuses [70]. C'est donc en abaissant la symétrie d'un système qu'on augmente le nombre de transitions observables. Comme il n'était pas de l'ordre du projet de faire une étude détaillée suivant la théorie des groupes, on indique ici seulement quelques considérations sommaires et nécessaires pour la compréhension des résultats expérimentaux. La symétrie vient affecter principalement deux caractéristiques de la nanostructure, soit le champ cristallin et l'interaction d'échange. Le premier cas consiste en la déformation locale du cristal générée par la nanostructure et qui sera de même symétrie que celle-ci. L'interaction d'échange est une interaction de spin entre les deux constituants de l'exciton et qui est fonction du recouvrement de leurs fonctions d'ondes. Comme il s'agit d'une interaction entre spin, une augmentation de celle-ci aura pour effet de lever la dégénérescence des états excitoniques. Le tableau 2.1 montre à titre d'exemple le nombre de transitions observable pour trois groupes de symétries distinctes qui reviendront durant l'analyse [21]. Le premier groupe est T_d , qui représente un exciton lié à une impureté dans une maille comme celle du GaAs. Comme celle-ci est de relativement grande symétrie, une seule transition dégénérée est permise. Le second groupe indiqué est D_{2d} qui est la symétrie habituelle d'un puits quantique. Le dernier groupe est C_{2v} qui est caractéristique d'une dyade d'azote dans le GaAs, soit en premier ou en quatrième proche voisin [23]. On voit que plus la symétrie diminue, plus le nombre de transitions possible

augmente. Il est à noter que le tableau 2.1 ne tient pas compte de l'orientation de l'observation ni de la polarisation, ni des états menant à des transitions interdites.

TABLEAU 2.1 Nombre de transitions pour différent groupe de symétrie. * La sixième transition provient d'un mélange avec un état interdit.

Groupe	maille	# transitions	nature des états menant à une transition
T_d	cubique	1	1 triplet
D_{2d}	téragonal	3	2 doublets + 1 singulet
C_{2v}	orthorhombique	6	5 singulets*

2.2 Impuretés isoélectroniques

Après ce bref survol de la photoluminescence de nanostructures, cette section décrit les nanostructures étudiées dans le projet, soit les impuretés isoélectroniques. Celles-ci sont définies comme étant des impuretés dont la valence est identique aux atomes auxquels elles se substituent dans le matériau, d'où le terme isoélectronique. Conséquemment, elles n'ajoutent aucune charge supplémentaire dans le matériau hôte. Ces impuretés ont été observées dans plusieurs types de matériaux, par exemple des atomes d'azotes dans le GaAs [36] ou dans le GaP [63] ainsi que le bismuth dans ces mêmes semiconducteurs [16]. Elles ont aussi été étudiés dans des composés II-VI comme des impuretés de Te dans le ZnSe [46] où même de l'oxygène dans du ZnTe [26].

Bien qu'une impureté isoélectronique n'apporte pas de charge supplémentaire, l'effet combiné de sa différence d'électronégativité et de taille avec l'atome qu'elle remplace fait en sorte que l'impureté crée des états excitoniques liés. La première description théorique des impuretés isoélectroniques a été faite par Hopfield, Thomas et Lynch, d'où le nom de ce modèle HTL [26]. Celui-ci classe les impuretés isoélectroniques selon deux catégories : pseudo-donneurs ou pseudo-accepteurs isoélectroniques. La différence du nombre d'électrons de coeur et la taille du noyau entre les deux constituants a pour effet de créer un potentiel local qui peut soit attirer un électron soit un trou. Si l'électronégativité de l'atome substitutionnel est plus grande, le potentiel créé par l'impureté sera attractif pour l'électron itinérant [26]. Par contre, dans le cas où l'électronégativité de l'impureté est plus faible, le potentiel repoussera l'électron, mais attirera un trou. Pour comparer, on regarde deux impuretés isoélectroniques dans un même semiconducteur, soit un atome d'azote ou de bismuth remplaçant un atome de

phosphore dans le GaP. On peut voir qu’une impureté isoélectronique ayant moins d’électrons de coeur que le composant hôte (plus grande électronégativité) sera un accepteur d’électron (l’azote dans le GaP). Une impureté ayant plus d’électrons dans les couches internes que le composant hôte sera classée comme étant un donneur isoélectronique comme c’est le cas pour le bismuth dans le GaP.

D’après le modèle HTL, la création d’états excitoniques s’effectue en deux étapes. Suite au pompage, l’impureté isoélectronique attire un électron ou un trou selon que son électronégativité en fait en pseudo-accepteur ou pseudo-donneur. Une fois cette charge primaire fortement localisée sur l’impureté, la seconde charge est attirée par interaction coulombienne de longue portée. Une fois l’exciton lié à l’impureté isoélectronique, l’exciton s’annihile en quelques nanosecondes pour émettre un photon. Finalement, l’effet combiné de l’interaction d’échange électron-trou et de la déformation cristalline locale aura pour effet de lever la dégénérescence des états, suivant la symétrie de la nanostructure et générant ainsi la structure fine des niveaux excitoniques.

Dyades d’azote dans le GaP

Ayant fait un survol des impuretés isoélectroniques, on se penche maintenant sur le type qui sera étudié ici : les dyades d’azote. On commence par regarder les premières analyses qui ont été faites dans le GaP pour bien comprendre cette nanostructure et voir ce qui a permis de déterminer certaines limitations au modèle HTL. La figure 2.2 représente une maille élémentaire de GaP (atomes bruns et bleu respectivement) dans laquelle se trouvent deux atomes d’azote (atomes rouges) en substitution au phosphore. Comme l’azote est une impureté isoélectronique dans le GaP, une structure composée de deux atomes d’azote le sera aussi. Cependant, il y aura une différence d’énergie entre les niveaux associés à un atome unique et ceux d’une dyade vue la différence entre le puits de potentiel associé à ces deux structures, donc un confinement ainsi qu’un recouvrement des fonctions d’ondes de l’électron et du trou qui sera différent. De plus, les niveaux excitoniques d’une dyade vont dépendre sensiblement de l’espacement entre les deux atomes d’azote.

La figure 2.3 montre un spectre d’émission de ces complexes excitoniques liés à des dyades d’azote dans le GaP faite par Thomas *et al.* [62, 63]. On constate un grand nombre de transitions sur une plage d’environ 200 meV. De plus, on remarque qu’il semble y avoir plusieurs groupes composés de plusieurs transitions, ce qui suppose une structure fine provenant d’un même complexe excitonique. L’assignation des différents complexes a été faite suivant un rai-

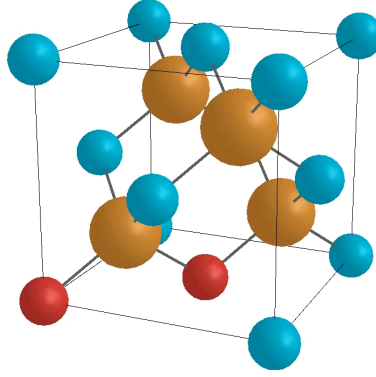


FIGURE 2.2 Maille élémentaire comportant une dyade d'azote. Les atomes bruns représentent le gallium tandis que les atomes bleus peuvent être soit de l'arsenic ou du phosphore (pour une maille de GaAs ou de GaP). Les atomes en rouge représentent les atomes azote substitutionnels à l'arsenic ou au phosphore formant la dyade.

sonnement basé sur le modèle HTL en analysant l'énergie de liaison de l'exciton et l'énergie d'émission. Cette dernière est définie comme étant la différence entre l'énergie de la bande interdite moins l'énergie de liaison de l'électron à l'impureté ou à la dyade et l'énergie de liaison du trou à l'électron. Dans le cas d'un atome d'azote unique, l'exciton a une certaine énergie de liaison qui est associée au puits de potentiel créé par cet atome. Lorsqu'on ajoute un deuxième atome d'azote, la combinaison de deux potentiels engendre une énergie de liaison plus grande. Le tout implique que l'énergie d'émission associée à une dyade sera plus faible que celle d'un azote isolé. L'énergie de liaison d'une dyade dépend de la distance interatomique entre les deux atomes d'azotes. En première approximation, l'énergie de liaison augmente monotoniquement lorsque la distance interatomique est réduite. Suivant ce raisonnement, plus les atomes d'azote sont proches, plus l'énergie d'émission sera faible. C'est pourquoi, sur la figure 2.3, le complexe à plus basse énergie est appelé NN_1 pour une dyade en plus proche voisin. Les autres complexes sont assignés en ordre croissant de séparation (NN_i correspondant à une dyade en plus proche voisin i) jusqu'à la ligne A qui correspond un atome d'azote unique. Finalement, les autres complexes identifiés sur cette figure sont associés à des répliques de phonons des différentes dyades.

Toutefois, il s'avère que cette assignation n'est pas tout à fait exacte. En effet, suite à des analyses de la structure fine des complexes excitoniques, il apparaît que la relation linéaire entre l'énergie et l'espacement des atomes d'azote ne soit pas adéquate. À titre d'exemple, on indique au tableau 2.2 les différents groupes de symétries des complexes d'azote observés à la figure 2.3 [23]. Cette assignation est faite d'un point de vue théorique en considérant les

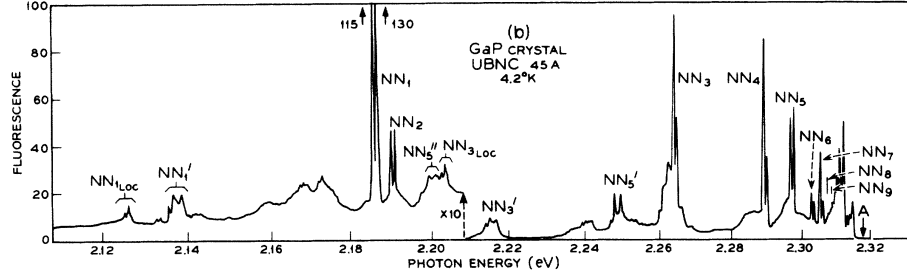


FIGURE 2.3 Spectre de photoluminescence d'une dyade d'azote dans le GaP selon Thomas *et al.* [63].

opérations de symétrie pour chacune des séparations de dyades. Suivant cette analyse, il fut constaté en mesurant la levée de dégénérescence produite par l'application d'une contrainte que les symétries déterminées expérimentalement ne correspondaient pas toujours à celles attendues simplement en considérant la séparation interatomique [22], en particulier pour NN_2 et NN_7 .

TABLEAU 2.2 Groupe de symétrie associés aux différentes configurations de dyade d'azote NN_i [23].

NN_i	Groupe	NN_i	Groupe
1	C_{2v}	6	C_{3v}
2	D_{2d}	7	E
3	C_{1h}	8	D_{2d}
4	C_{2v}	9	C_{1h}
5	C_2	10	C_2

Une seconde étude faisant l'analyse des différents mécanismes de capture d'exciton penche aussi dans cette direction. Selon le modèle HTL, il y a un seul mécanisme de capture comme il a été expliqué plus haut, la capture d'un électron liant ensuite un trou par interaction coulombienne. L'analyse de mécanismes de captures a été réalisée par excitation sélective de la photoluminescence. Dans l'étude faite par Felici *et al.* [18], différents mécanismes de capture d'excitons ont été observés pour une dyade d'azote, soit le passage d'un exciton d'un complexe d'azote unique vers une dyade par effet tunnel, la capture d'un exciton en entier et finalement la capture d'un électron venant ensuite lier un trou. Ce dernier mécanisme serait favorisé pour une dyade dont le rapprochement est plus grand tandis que les premiers seraient préférentiels pour un espacement plus grand. Le tout laisse supposer que le modèle proposé par Thomas *et al.* néglige certaines considérations qui viennent complexifier le problème.

Une première étude théorique sur les dyades d'azote dans le GaP fut réalisée par Faulkner [17] dans le but de déterminer la position en énergie des différentes dyades. Le modèle utilisé est de type Koster-Slater à une bande et un site. Celui-ci suppose que le potentiel est très localisé et centré sur le défaut et il ne considère qu'une seule bande de valence et de conduction. Ces calculs ont montré que la relation entre l'énergie et l'espacement des atomes d'azote n'était pas linéaire. Plus précisément, les raies associées selon Thomas à NN_2 seraient plutôt reliées au complexe NN_4 . De plus, une seconde étude théorique faite par Kent et Zunger [29] traitant de complexes d'azote dans le GaP ainsi que dans le GaAs semble suivre cette direction. Ce calcul est basé sur l'ajout d'azote substitutionnel dans une super cellule. La détermination des niveaux d'énergies est réalisée en relaxant la position des atomes et en résolvant l'équation de Schrödinger en utilisant des pseudopotentiels empiriques. Les résultats obtenus indiquent que la position en énergie des différents complexes d'azote ne varie pas linéairement avec l'espacement, et ce, pour les deux matériaux hôtes. Toutefois, le calcul n'a pas une très bonne correspondance pour ce qui est de la position exacte en énergie comparativement aux mesures expérimentales, ce qui laisse supposer que la méthode possède certaines limites.

Mentionnons que, bien qu'il n'y ait pas d'assignation exacte pour chacun des complexes excitoniques, la notation définie par Thomas suivant le modèle HTL est habituellement utilisé [27, 52]. D'ailleurs, c'est encore ce modèle qu'on utilise en première approximation pour expliquer le comportement d'impuretés isoélectroniques. Il faut toutefois ajouter que les différentes études expérimentales qui ont été réalisées pour tenter une meilleure assignation des dyades ont été faites par mesure d'ensemble. Le fait de moyenner sur plusieurs dyades à la fois fait en sorte qu'on perd de l'information quant à la structure fine des états excitoniques donc à la symétrie de la nanostructure. Une analyse systématique des dyades uniques dans le GaP permettrait de déterminer la symétrie et ainsi de différencier les dyades de symétrie différentes.

Finalement, certaines études ont été réalisées dans le but d'étudier la structure fine d'un complexe excitonique particulier à partir de mesures d'ensembles. Dans chacun des cas, l'approche utilisée se base sur un hamiltonien de spin permettant de traiter la dégénérescence des états combinés d'un électron et d'un trou [23, 73]. Comme cette méthode sera expliquée plus en détail au chapitre 4, on mentionne ici quelques faits importants de la démarche. Dans chacun des cas, on considère l'interaction d'échange entre le spin de l'électron et du trou, en plus de la perturbation causée par le champ local de la dyade. L'étude a ensuite été poussée soit dans un cas où une contrainte supplémentaire est appliquée [23] ou encore la perturbation est générée par un champ magnétique [73]. Ce dernier cas a permis une modélisation adéquate du nombre d'états observables pour une dyade NN_1 à champ nul et sous l'effet d'un

champ magnétique et ce, malgré qu'il s'agisse d'une mesure d'ensemble. Il s'en suit que les paramètres déterminés par ces analyses sont en fait moyennés sur toutes les dyades mesurées.

Dyade d'azote dans le GaAs

On passe maintenant à l'étude des dyades dans le GaAs, qui feront l'objet de ce travail. Cette section présente différents travaux qui ont été réalisés pour approfondir la compréhension de cette nanostructure. Ceci va aussi permettre de situer le présent travail par rapport aux plus récents travaux. Comparativement au GaP, la situation est légèrement différente pour le GaAs.

Puisque la symétrie du GaAs est identique à celle du GaP, la structure d'une dyade d'azote est la même dans ces deux matériaux, l'azote étant alors substitutionnel à l'arsenic (voir la figure 2.2). Contrairement au GaP, la plupart des états excitoniques associés aux dyades d'azote sont résonants avec la bande de conduction lorsqu'aucune contrainte hydrostatique n'est appliquée. En effet, seulement deux raies excitoniques ont été observées lors des premières tentatives d'assignations des états liés à une dyade dans le GaAs [35]. Toutefois, il fut constaté que, vu la profondeur des états de pièges isoélectroniques, l'énergie de liaison de différents niveaux pouvait être accessible lors d'application de pression hydrostatique [36]. À mesure que la pression augmente, on voit l'apparition de nouvelles raies d'émission qui sont associées aux dyades d'azote ainsi qu'une raie provenant d'azote unique. Ensuite, en comparant les positions relatives des différentes raies avec les spectres de dyades dans le GaP, ces raies sont assignées aux dyades d'azote, en suivant la notation de Thomas *et al.* [63]. Ces observations sont schématisées à la figure 2.4. Comme on peut voir, les configurations notées X_1 et X_2 [20] se trouvent à une énergie plus faible que le minimum de la bande de conduction, leur énergie étant de 1508.5 meV et de 1498.6 meV, respectivement [28].

On porte maintenant notre attention sur l'assignation des deux états sous la bande de conduction. Dans les travaux de Liu *et al.* [36], la détermination de la raie la plus intense des deux observées, X_1 , est fait suivant une comparaison de ses caractéristiques avec les raies associées au complexe NN_1 dans le GaP. Puisque la variation sous champ magnétique est similaire dans les deux cas, le complexe X_1 a initialement été associé à une dyade en plus proche voisin NN_1 . Pour ce qui est de la raie X_2 , aucune assignation n'est faite bien qu'il est noté que les intensités relatives entre X_1 et X_2 sont similaire à celle des complexes NN_1 et NN_2 dans le cas du GaP.

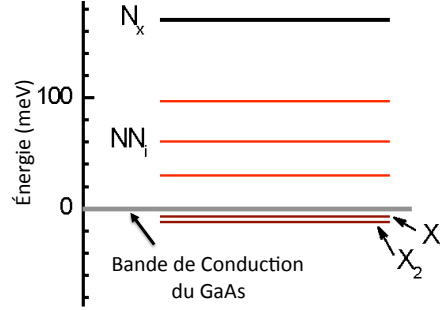


FIGURE 2.4 Énergie des différentes configurations de dyade d'azote par rapport au minimum de la bande de conduction du GaAs

Toutefois, deux modélisations différentes pour une dyade dans le GaAs suggèrent une interprétation différente. Pour le premier cas réalisé par Zhang et Mascarenhas [71], le modèle utilisé pour simuler les niveaux excitoniques est le même modèle qui a été utilisé dans le cas de dyade pour le GaP [17]. En supposant que la transition X_1 correspond à celle calculée pour le GaP, soit NN_4 , le résultat indique que la transition X_2 serait associé à la dyade NN_1 . Ce calcul se base sur plusieurs suppositions et néglige la relaxation du réseau comparativement aux calculs effectués par Kent et Zunger [29]. Dans leur étude pour le GaAs, ils trouvent plutôt que les états X_1 et X_2 sont associés aux dyades NN_1 et NN_4 . En se basant sur ces deux calculs, bien qu'il n'y a pas consensus quant à l'assignation, un fait reste identique : la symétrie de ces deux complexes doit être C_{2v} (voir tableau 2.2) et ces deux types de dyade se trouvent selon la même famille de directions cristallographiques, soit $[110]$. Par contre, comme le modèle utilisé par Kent et Zunger [29] ne nécessite pas d'assignation préalable, mais détermine bien une énergie associée pour chaque dyade, leur assignation des états X_1 et X_2 semble plus plausible.

La symétrie de ces deux complexes a été confirmée par les premières mesures de dyades uniques réalisées par Francoeur *et al.* [20]. Les échantillons utilisés avaient une concentration d'azote assez faible permettant d'étudier une seule dyade dans le volume d'excitation du faisceau laser. Il fut donc possible d'isoler une dyade unique provenant des complexes X_1 et X_2 pour étudier la structure fine de dyades uniques. L'étude de la polarisation des différentes raies excitoniques a permis de confirmer que chacune des dyades X_1 et X_2 étaient de symétrie C_{2v} . En effet, dans chacun des cas, quatre transitions polarisées linéairement ont été observées. Sachant qu'il y a 6 transitions possible pour la symétrie C_{2v} (voir tableau 2.1), deux états seront associés à chacun des axes de la dyade. Donc, si la dyade se trouve dans

un plan perpendiculaire à la direction d'observation, deux ne pourront être observables. Le tout confirme les calculs précédents indiquant que ces deux complexes proviennent soit de NN_1 ou NN_4 . Il est toutefois impossible par ces mesures de différencier les deux possibilités. En plus d'observer la structure fine d'une dyade unique, une grande variation (jusqu'à 5 meV) de l'énergie d'émission a été observée par rapport à celle obtenue à partir de mesures d'ensemble pour un même de dyade en fonction de la position dans l'échantillon. Ceci laisse donc supposer que l'environnement local des dyades perturbe les niveaux excitoniques de sorte que chaque dyade émet à une énergie qui lui est propre, mais non loin de la moyenne pour chaque complexe X_1 ou X_2 .

La possibilité d'étudier des dyades uniques ainsi qu'une meilleure résolution spectrale ajoute donc des possibilités quant à la description et la compréhension de ces structures. En poussant l'étude des transitions X_1 d'un point de vue expérimental, Karaïskaj *et al.* [28] ont montré que ces dyades possédaient différentes orientations dans le cristal. Par une analyse de la polarisation d'une dyade, 6 transitions polarisées linéairement ont été observées dont l'orientation des états était décalée de 45° par rapport aux autres dyades X_1 . L'explication provient du fait que si les dyades ayant quatre états observables se trouvent selon la direction $[110]$, une même dyade maintenant selon la direction $[101]$ se trouve à 45° par rapport à la première. Bien qu'il s'agisse de la même structure, le fait de l'observer selon un angle qui soit différent permet d'observer les deux transitions qui étaient autrement inaccessibles. Toutefois, il s'agit seulement d'observations et aucun modèle n'a été utilisé pour confirmer le tout et saisir les interactions qui entrent en jeu dans la structure fine de ces dyades.

L'étude de ces deux dyades d'azote a aussi été réalisée, mais de façon plus sommaire, en étudiant leur comportement sous l'effet d'un champ magnétique lors de mesures d'ensemble [31, 30]. Les mesures à champ nul retrouvent bien la même structure fine observée précédemment pour ces deux types de dyades autant pour le nombre de transitions que pour la polarisation. Pour tenter d'expliquer ce comportement, le modèle proposé par Gil *et al.* [23] pour les dyades dans le GaP a été utilisé. Toutefois, il a simplement été conclu que ce modèle reproduisait bien la levée de dégénérescence sans pouvoir associer une explication physique quant à la provenance du potentiel utilisé. En appliquant un champ magnétique en configuration Voigt, soit dans le plan perpendiculaire au laser d'excitation (plan des dyades), une à trois transitions supplémentaires ont été observées à mesure que le champ augmente. Ces raies sont provisoirement associées à un triplet sans toutefois pousser l'analyse pour confirmer le tout. Ensuite, en étudiant la variation en énergie en fonction du champ magnétique des transitions présentes, un décalage positif a été mesuré, augmentant de façon quadratique avec le champ. Cette étude reste donc assez sommaire puisque les observations n'ont pas fait

l'objet d'une analyse détaillée.

Pour conclure ce chapitre, il est intéressant de mettre en contexte le travail qui sera présenté ici avec ce qui a été réalisé. Notre projet se veut comme étant une continuité des travaux de Francoeur *et al.* [20] puisqu'il s'agit d'une étude de dyade unique. On cherche donc à pousser plus loin l'analyse de la structure fine de l'émission d'une dyade en s'affranchissant de tout effet de moyennage possible. En prenant le modèle utilisé par Zhao et Monemar [73], il sera possible de quantifier les différentes interactions qui mènent à cette structure fine. L'étude de dyades uniques permettra une analyse plus détaillée lors de l'application d'un champ magnétique. Comme l'étude sera faite sur des dyades d'azote dans le GaAs, la distance interatomique sera peu importante pour notre analyse. De plus, on sait maintenant que les deux dyades observables, NN_1 et NN_4 , possède la même symétrie, le traitement sera donc le même qu'on étudie l'un ou l'autre des complexes. Les résultats présentés dans les prochains chapitres traite principalement des raies d'émission associées à X_1 .

Chapitre 3

Microscope confocal cryogénique

Ce chapitre traite des différents aspects expérimentaux reliés à la réalisation du projet. Certaines considérations sont essentielles afin d’observer la photoluminescence d’une seule nanostructure de taille atomique. Premièrement, il faut être en mesure d’isoler et d’observer un seul émetteur. Nous désirons donc un instrument dont le volume de détection est très petit, mais offrant aussi une excellente sensibilité. L’approche préconisée ici est l’utilisation un microscope confocal cryogénique à haute résolution spatiale, spécialement conçu pour ce type d’expérience. Deuxièmement, il est avantageux de minimiser l’énergie thermique de notre échantillon, car la photoluminescence est généralement beaucoup plus intense à basse température [35]. De plus, à partir d’une certaine température, le signal provenant de l’émetteur unique n’est plus assez intense comparativement à celui du substrat. De ce fait, il est grandement avantageux de travailler à température cryogénique, soit à 4.3 K, pour obtenir un bon rapport signal sur bruit. La description de ce système fera l’objet de la première section de ce chapitre tandis que la seconde va traiter de l’étalonnage de celui-ci en fonction de la polarisation de l’émission.

3.1 Description du microscope confocal

3.1.1 Aperçu général du microscope

La première utilisation d’un microscope confocal pour des mesures à haute résolution a été démontrée par Nie *et al.* [48] à l’aide de molécules de rhodamine 6G dans des solutions aqueuses ou d’éthanol. Ce type de système est maintenant grandement utilisé pour faire des mesures de photoluminescence de nanostructures allant des puits quantiques [72], aux boîtes quantiques [42], en passant par les nanotubes de carbone [25]. Contrairement à un microscope habituel, le microscope confocal utilise un faisceau laser plutôt qu’une lumière blanche. À l’aide d’un objectif, ce faisceau est focalisé sur l’échantillon à une taille s’approchant de la

limite de diffraction [43]. La lumière émise dans un volume lui aussi limité par la diffraction est collectée par le même objectif et transmise vers un appareil de mesure. On utilise un sténopé (ouverture confocale) pour limiter la région de l'échantillon qui est analysée. De cette façon, la lumière émise par un endroit plus éloigné sera bloquée par l'ouverture confocale, ce qui permet d'atteindre une résolution spatiale proche de la limite de diffraction.

Le microscope utilisé a été conçu de façon à ce que tout l'optique soit placé sur le haut d'un cryostat à bain d'hélium liquide, ne refroidissant que la portion où se trouve le porte-échantillon et ses positionneurs. L'enceinte du cryostat peut être insérée au centre d'un aimant supraconducteur afin de réaliser les mesures sous des champs magnétiques pouvant aller jusqu'à 7 T. Une première particularité du montage est que la chambre du cryostat n'est pas refroidie par un circuit fermé d'hélium. On contrôle la température de notre échantillon en ajustant l'ouverture d'une valve faisant le pont entre le réservoir d'hélium liquide et la chambre du cryostat. Il est aussi possible de chauffer le support à échantillon pour stabiliser la température ou pour travailler à des températures plus élevées. En général, les mesures sont effectuées à 4.3 K pour deux raisons. Tout d'abord, comme l'hélium est liquide à 4.2 K, on diminue de beaucoup notre consommation d'hélium en travaillant à la limite de la phase gazeuse. De plus, la présence d'hélium liquide dans la chambre du cryostat rend les mesures optiques difficiles, car le liquide en ébullition déformerait le faisceau.

La configuration choisie pour le système nous donne certains avantages par rapport à d'autres systèmes. De nombreux cryostats fonctionnent sur le même principe qu'un réfrigérateur où le fluide de refroidissement est de l'hélium. La photoluminescence est collectée à partir de fenêtres se trouvant sur les parois de la chambre du cryostat. L'utilisation d'un compresseur est nécessaire pour garder l'hélium à très basse température, ce qui entraîne beaucoup de vibrations qui vont nuire à la stabilité du montage et pouvant entraîner une dérive de l'échantillon. De plus, le système optique est découplé mécaniquement du cryostat, augmentant le bruit causé par les vibrations de ces deux parties du système.

Le cryostat à bain d'hélium liquide et le microscope forment un système compact découplé mécaniquement de son environnement. La stabilité mécanique est excellente et permet l'étude d'une même dyade pour plus d'une dizaine d'heures consécutives.

3.1.2 Système optique et positionnement

La figure 3.1 présente un schéma détaillé des différentes parties du microscope. Tout d’abord, le faisceau laser d’excitation est amené vers l’entrée du microscope par une fibre optique ayant un coeur de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre et conservant la polarisation (fibre d’excitation). Une première lentille asphérique de focale $f = 18.4\ \text{mm}$ fait la collimation du faisceau qui est ensuite réfléchi vers l’échantillon par une membrane semi-réfléchissante (BS2). Celle-ci a un coefficient de transmission $T = 0.92$ et de réflexion $R = 0.08$ de façon à maximiser l’intensité de la photoluminescence qui est transmise. La partie du microscope qui est refroidie est isolée par un compartiment hermétique muni de deux fenêtres et rempli d’hélium gazeux pour éviter toute condensation. Le faisceau est ensuite focalisé à la surface de l’échantillon par une lentille asphérique de focale $f = 3.1\ \text{mm}$. Une partie de la lumière émise par l’échantillon est collectée par cette même lentille, transmise par la membrane (BS2) puis couplée dans une seconde fibre optique, dite de détection, à l’aide d’une autre lentille de focale $f = 19\ \text{mm}$. La fibre de détection maintient elle aussi la polarisation et a un coeur de $5\ \mu\text{m}$ de diamètre qui définit l’ouverture confocale du microscope et donne une résolution proche de la limite de diffraction. Une lame à retard montée sur un rotateur et suivie d’un polariseur sont placés sur le chemin optique menant à la fibre de détection pour analyser la polarisation de la lumière émise par la nanostructure sous étude.

Le choix des focales des deux lentilles asphériques fait en sorte que la taille du faisceau sur l’échantillon est proche de la limite de diffraction. En effet, l’image du coeur de $5\ \mu\text{m}$ à la surface de l’échantillon aura une taille de $842\ \text{nm}$ comparativement à la limite de diffraction à $780\ \text{nm}$ qui est de $600\ \text{nm}$ [39]. De plus, l’aire du faisceau est de $0.56\ \mu\text{m}^2$, ce qui est assez proche de la densité surfacique de dyade d’azote de l’échantillon ($0.6\ \mu\text{m}^{-2}$, voir section 4.1) et augmente les chances d’exciter une seule paire à la fois. Le choix de la focale pour la lentille achromatique fait en sorte que le faisceau a une taille légèrement supérieure ($5.2\ \mu\text{m}$) au coeur de la fibre de détection. Cette différence n’est toutefois pas problématique puisqu’on s’assure que la résolution spatiale est limitée par le coeur de la fibre. Comme la diffusion des porteurs dans le GaAs excède la taille du faisceau laser, la région d’émission sur l’échantillon sera nécessairement plus grande que la région d’excitation. De ce fait, en limitant la région d’observation par le coeur de la fibre, on minimise les chances de recueillir la photoluminescence d’une dyade qui serait située au-delà de la région définie par notre faisceau d’excitation.

Quelques ajouts doivent être faits au système de base pour en faciliter l’utilisation. Tout d’abord, une première membrane semi-réfléchissante (BS1) est placée à la sortie de la fibre

Les trois premiers (dénnoté X, Y et Z sur la figure 3.1) permettent chacun un déplacement uniaxial donc un positionnement 3D de notre échantillon. Plus particulièrement, l'axe selon Z est utilisé pour faire le foyer du faisceau laser avec une précision en dessous du micron. Ces trois positionneurs ont l'avantage de déplacer le porte-échantillon par pas successifs plutôt que par un déplacement proportionnel à une tension appliquée. Donc, en spécifiant une tension ainsi qu'une fréquence de répétition, le porte-échantillon peut être déplacé d'une distance allant de quelques microns à plusieurs millimètres. L'intérêt de ces positionneurs est donc d'arriver à changer d'échantillon sans avoir à déplacer l'axe optique et, surtout, sans sortir le microscope du cryostat. Le dernier positionneur piézo-électrique permet un déplacement selon deux axes X et Y avec un déplacement minimal aussi fin que la plus petite variation de tension que l'on peut lui appliquer. Dans les conditions d'opération à 4.3 K, le déplacement minimal est inférieur au nanomètre, donc bien en deçà de la résolution optique.

3.1.3 Système de détection

Pour faire l'analyse spectrale de la photoluminescence, la sortie de la fibre de détection est dirigée vers un spectromètre muni d'une caméra CCD (dispositif à transfert de charge). En utilisant le réseau de diffraction le plus fin (1800 traits/mm) du spectromètre, on obtient une résolution de $60 \mu\text{eV}$ par pixel latéral de la caméra CCD (on considère seulement la résolution horizontale puisqu'on fait la somme du signal de chaque pixel sur une même ligne verticale pour obtenir un spectre). Pour connaître la relation entre la longueur d'onde et un pixel sur la caméra CCD, on procède à l'étalonnage à l'aide d'une lampe de référence plutôt que d'utiliser la relation de dispersion du réseau. Comme les observations sont faites aux alentours de 820 nm, en illuminant le réseau à l'aide d'une lampe au krypton, on observe 5 raies dont certaines se trouvent aux extrémités du capteur CCD. Les différentes raies du krypton étant bien répertoriées, il suffit de faire une régression à l'aide de chacune des positions de celle-ci sur la caméra CCD pour connaître l'équivalence en longueur d'onde de chaque pixel. Puisque l'essentiel de l'information que l'on recueille pour une dyade est à l'intérieur d'une plage de l'ordre du meV, il ne nous est pas nécessaire de changer la position du réseau lors d'une série de mesures. De plus, on sait que le spectromètre possède une certaine incertitude sur la position exacte du réseau et ainsi tout déplacement de celui-ci affecte l'étalonnage. L'utilisation d'une lampe d'étalonnage est donc nécessaire pour atteindre une précision de $60 \mu\text{eV}$. Toutefois, il est à noter que la méthode utilisant la position du réseau est tout à fait acceptable dans le cas où on analyse une plus grande plage de longueurs d'onde et que la largeur des raies étudiées est plus grande.

Un autre aspect qu'il faut habituellement considérer lors de mesures de spectre à partir d'une caméra CCD est la variation de l'efficacité quantique des pixels en fonction de la longueur d'onde. Tout dépendant de la région du spectre électromagnétique observée, il y a une variation de l'efficacité qui est plus ou moins importante et qui affecte l'intensité mesurée. Cependant, comme les différentes raies que l'on compare sont très proches (environ 1 meV), on considère que l'efficacité quantique sur cette plage est constante. C'est aussi pour cette raison qu'on considère que l'efficacité du réseau de diffraction du spectromètre est constante sur la plage de longueur d'onde étudiée en sachant que celle-ci varie avec la longueur d'onde. Dans l'étude qu'on cherche à réaliser, c'est surtout la variation de l'énergie qui importe plutôt que l'intensité donc la précision sur la valeur de l'intensité est moins critique que celle sur l'énergie.

3.1.4 Efficacité du microscope

Il est difficile d'évaluer de manière très précise l'efficacité totale du montage principalement à cause du taux de collection de la lentille $f = 3.1$ mm. Premièrement, une dyade d'azote émet des photons selon toutes les directions, ce qui implique qu'on récolte qu'une partie des photons. Connaissant l'ouverture numérique de la lentille il serait possible de calculer la portion des photons que nous pouvons collecter. Cependant, le focus est fait sur la surface de l'échantillon et la dyade peut se trouver à une certaine profondeur et une position latérale différente du foyer, ce qui empêche de calculer avec précision la quantité de photons qui est recueillie. De plus, rien n'indique que la densité de photons sur la surface d'émission est nécessairement uniforme puisque la dyade a une anisotropie longitudinale. On peut tout de même estimer l'efficacité du microscope à partir de la sortie de la lentille de collection si on ne considère pas la polarisation de l'émission (cette estimation reste assez qualitative puisqu'on sait que les photons émis par une dyade sont polarisés selon ses axes principaux). En considérant le coefficient de transmission de la membrane BS2, le couplage moyen à la fibre de détection (entre 30 % et 40 %) ainsi que l'efficacité moyenne du réseau de diffraction du spectromètre (environ 50 %) et de la caméra CCD à 820 nm (environ 35 %), on obtient comme référence une efficacité d'environ 6.4 %. Cette efficacité sera plus ou moins grande en fonction de la polarisation, ce qui est traité dans la prochaine section.

3.2 Étalonnage de la réponse en polarisation du microscope

Puisque les mesures de photoluminescence sont toujours effectuées en fonction de la polarisation, il est impératif de connaître la réponse en polarisation de notre système. On entend par réponse en polarisation la façon dont le microscope transmet un faisceau de lumière non polarisé ainsi que la polarisation de celui-ci à la sortie. Dans un cas idéal, un faisceau non polarisé ne devrait pas avoir de variation en intensité à la sortie de la fibre de détection lorsqu'on fait varier la position de la lame à retard. Cependant, comme les composantes du microscope ne sont pas parfaites (en particulier les membranes semi-réfléchissantes et les lames à retard), on doit s'attendre à un certain écart avec le cas idéal. Cette variation est traitée expérimentalement dans la prochaine section et analysé théoriquement dans la suivante.

3.2.1 Réponse en polarisation

Pour faire cette analyse, différentes cartes en polarisations ont été prises. Une carte de polarisation représente l'intensité de la luminescence en fonction de l'énergie et de l'angle de rotation de la lame utilisée. Cette analyse est fort utile, car elle nous permet de voir l'évolution en polarisation de la photoluminescence de notre échantillon et permet d'en déterminer la polarisation. Deux cartes ont été réalisées pour étudier le microscope, chacune ayant un pas de rotation de 5° avec une lame $\lambda/2$ et $\lambda/4$ (figures 3.2 a) et 3.3 a)). Dans chacun des cas, l'échantillon (voir section 4.1) est à une température de 4.3 K et excité avec un laser à 780 nm.

Sur ces figures, on observe premièrement deux bandes assez larges aux deux extrémités de la carte à 1494 meV et 1517 meV. Elles correspondent à l'émission provenant de la matrice de GaAs. Plus précisément, la bande à plus basse énergie correspond à un électron lié sur un site de carbone tandis que la bande à plus haute énergie est associée aux excitons libres [24]. En principe, l'émission provenant de ces deux bandes n'est pas polarisée. La variation de quelques meV entre les positions de ces bandes et celles mentionnées par Gilliland [24] provient du fait que notre échantillon se trouve à l'intérieur d'un puits quantique (voir section 4.1). Les fines lignes aux centres des deux bandes correspondent à des raies d'émission de dyades d'azote qui seront décrites en détail dans les prochains chapitres. De ces deux cartes, on remarque que l'intensité des deux bandes associées au GaAs n'est pas constante en fonction de la polarisation. Pour vérifier si ce comportement est uniforme sur toute la région du spectre

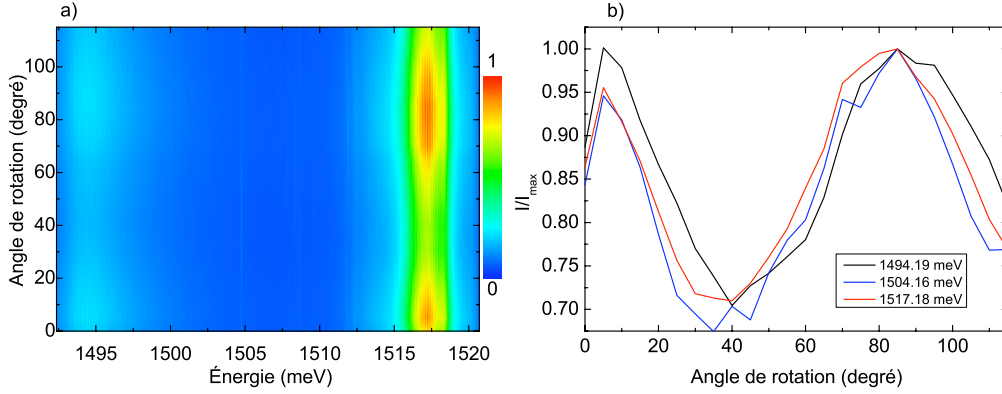


FIGURE 3.2 a) Carte en polarisation prise à 4.3 K avec une lame $\lambda/2$ sur la totalité de la caméra CCD. b) Rapport de l'intensité sur l'intensité maximale en fonction de l'angle de rotation de la lame pour trois régions sur la CCD soit aux deux extrêmes et une centrale.

étudiée, les données ont été extraites pour trois sections de ces cartes, soit les deux bandes extrêmes et une région se trouvant à quelques meV des pics excitoniques. Pour chacune de ces sections, l'intensité a été moyennée sur 50 pixels pour avoir un résultat plus représentatif. Pour la figure 3.2, ces bandes sont à 1495.19 ± 0.27 meV, 1505.51 ± 0.35 meV et 1517.18 ± 0.38 meV, tandis que celles prises pour la figure 3.3 se trouvent à 1494.96 ± 0.34 meV, 1506.08 ± 0.35 meV et 1517.18 ± 0.39 meV. Les bandes prises pour les deux figures sont légèrement différentes, car l'intervalle a été choisi pour minimiser le nombre de détections correspondant aux muons d'origine cosmique. C'est pourquoi la valeur moyenne ainsi que la largeur n'est pas la même pour les deux figures. Les résultats sont présentés aux figures 3.2(b) et 3.3(b), où l'intensité est normalisée par sa valeur maximale pour chaque bande.

Dans le cas de la lame $\lambda/2$, les trois bandes ont un minimum près de 40° et un maximum proche de 85° avec des valeurs pratiquement identiques d'intensité normalisée. On note une oscillation de l'intensité d'environ 30%, qui est périodique sur 90° de rotation de la lame. En plus, on observe un décalage de 5° par rapport au zéro de la lame qui est causé par un mésalignement entre l'axe de la lame et celle du polariseur. Pour la rotation de la lame $\lambda/4$, on trouve la même variation périodique, mais une plus grande variation entre l'intensité normalisée des trois bandes allant jusqu'à un écart de 15% aux points minimums (figure 3.3(b)). En plus, l'intensité diminue à chaque période en suivant une pente plutôt linéaire. La cause de cette diminution n'est pas tout à fait claire, mais on peut penser à quelques facteurs qui pourraient venir influencer cette variation. Tout d'abord, il se peut que la lame n'ait pas été parfaitement perpendiculaire à l'axe optique. Dans ce cas, la lame ne va plus agir

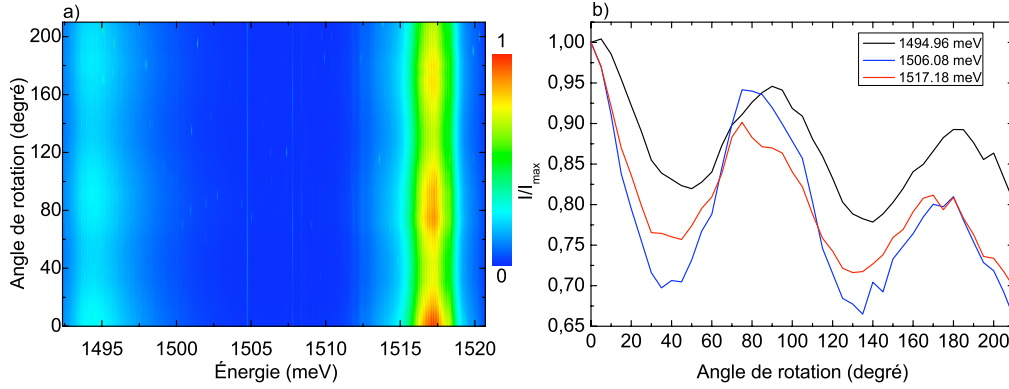


FIGURE 3.3 a) Carte en polarisation prise à 4.3 K avec une lame $\lambda/4$ sur la totalité de la caméra CCD. b) Rapport de l'intensité sur l'intensité à 0° en fonction de l'angle de rotation de la lame pour trois régions sur la CCD soit aux deux extrêmes et une centrale.

comme une lame $\lambda/4$, car il faudra tenir compte de l'indice de réfraction dans la direction de propagation. En plus, la variation des indices de réfraction effectifs selon les états de polarisation en fonction de la rotation ne seront plus conformes à une lame $\lambda/4$, ce qui sera équivalent à avoir une nouvelle lame à retard après chaque rotation. Finalement, la lame à retard fera dévier le faisceau puisqu'elle ne sera pas perpendiculaire à l'axe optique. Le comportement en polarisation et la position du faisceau après la lame est donc beaucoup plus complexe que le cas idéal et pourraient faire en sorte que le couplage ne soit pas le même après que la lame ait fait un demi-tour. Sans caractériser parfaitement cette variation, on peut l'utiliser pour corriger la variation de l'émission provenant de dyades puisqu'elle provient d'un effet combiné de la nanostructure et de la réponse du microscope.

Finalement, une dernière carte a été faite pour un autre échantillon de GaAs à 294 K (température ambiante) avec une lame $\lambda/2$. Cette dernière est nécessaire pour vérifier si la réponse du système provient bien du microscope celui-ci plutôt que d'un effet d'émission polarisé du substrat. L'utilisation d'un autre échantillon que celui contenant de l'azote est due au fait que celui-ci est très peu luminescent à température ambiante. Ces résultats ont indiqué une même variation de l'intensité en fonction de la rotation de la lame $\lambda/2$. Toutefois, la variation est moins nette que les mesures à 4.3 K, du fait que le rapport signal sur bruit est plus faible à température ambiante. Comme on sait que l'émission du GaAs n'est pas polarisée à température ambiante, on peut donc exclure l'influence du substrat sur la variation d'intensité mesurée et on confirme que le microscope polarise la lumière. Ce type d'analyse sera utile pour corriger une carte en polarisation de l'émission d'une dyade pour obtenir la

polarisation exacte des états observés en supprimant les effets causés par le microscope.

3.2.2 Analyse de l'émission polarisée

Afin de faire l'analyse des différents états de polarisations observables, on procède à l'aide d'un calcul faisant intervenir les matrices de Jones. Ce calcul, bien qu'assez simple, servira de référence pour l'analyse des données en polarisation présentée dans les prochains chapitres. Il sera possible de déterminer l'état de polarisation d'une raie d'émission en comparant sa carte de polarisation avec les calculs présentés dans cette section. Premièrement, on ne considère que la dernière section du microscope c'est-à-dire la lame à retard suivi du polariseur. Dans une base de représentation en polarisation horizontale et verticale, la matrice décrivant une lame de retard s'écrit comme suit [53] :

$$J_{LR}(\phi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & e^{-i\phi} \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

où $\phi = \pi$ pour une lame $\lambda/2$ et $\phi = \pi/2$ pour une lame $\lambda/4$. En faisant la rotation de la matrice 3.1 et en la multipliant par une matrice représentant le polariseur, on obtient la matrice de transfert qui correspond à notre système optique. L'état final de polarisation s'écrit alors :

$$\vec{v}_T = PR(-\theta)J_{LR}R(\theta)\vec{v}_i \quad (3.2)$$

où \vec{v}_i et \vec{v}_T sont respectivement les états de polarisations initiales et transmis, P est la matrice de transmission du polariseur et $R(\theta)$ est la matrice de rotation d'un angle θ .

La figure 3.4 présente les effets produits par la rotation d'une lame pour des états de polarisations linéaires horizontale et verticale. Pour les deux types de lames, on obtient une variation périodique de l'intensité sur 90° en plus d'avoir un déphasage de 45° entre les deux types de polarisations linéaires. Pour une lame $\lambda/2$, on observe une extinction de l'intensité pour les deux états linéaires, tandis que pour la lame $\lambda/4$, il n'y a une extinction que pour un seul état. Il est à noter qu'une rotation d'un état de polarisation initial (par exemple dans le cas d'états diagonaux) aura seulement pour effet de décaler la position des minimums et des maximums. On comprend donc que les cartes en polarisations pour ces deux lames auront

un comportement relativement similaire pour un état de polarisation linéaire.

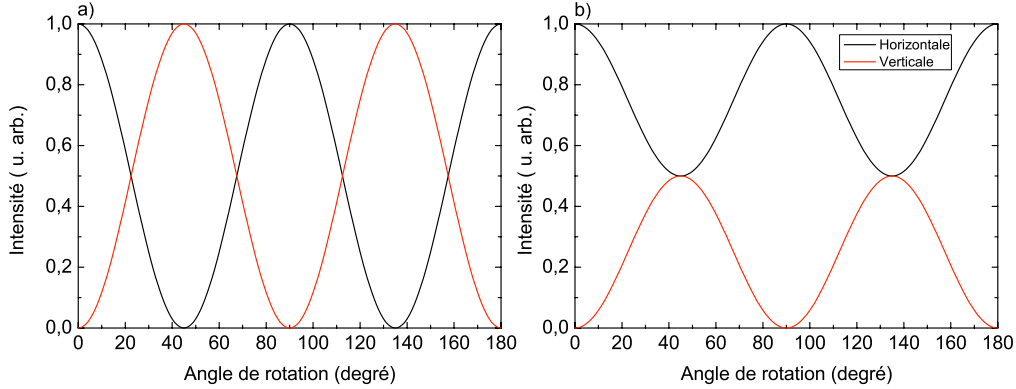


FIGURE 3.4 Transmission d'un système composé d'une lame à retard suivie d'un polariseur en fonction de l'angle de rotation de la lame à retard pour deux états de polarisations linéaires. a) Lame $\lambda/2$. b) Lame $\lambda/4$.

Le comportement est légèrement différent dans le cas d'états initiaux de polarisations circulaires, comme le montre la figure 3.5. Premièrement, dans le cas d'une lame $\lambda/2$, l'intensité est réduite de moitié et demeure constante pour les deux états circulaires. Ceci s'explique par le fait qu'un état circulaire se décompose en base linéaire avec une pondération de $1/2$ pour chacun des états. Pour ce qui est de la lame $\lambda/4$, le comportement est similaire aux polarisations linéaires. On observe bien une variation périodique de l'intensité, mais cette fois la période est de 180° . De plus, le déphasage entre les états circulaires gauches et droits est de 90° et chacun d'eux a une extinction de son intensité.

Connaissant l'effet du microscope sur des états de polarisation connus, il est maintenant possible de trouver sa réponse en polarisation ainsi que le composant fautif. Si l'on compare les figures 3.2 et 3.3 avec le calcul présenté à la figure 3.4, on remarque que la périodicité est la même. Ceci nous confirme que la polarisation est linéaire, car un état circulaire aurait une période deux fois plus grande (voir figure 3.5). Par contre, on n'observe pas d'extinction de l'intensité, ce qui diffère des calculs d'états linéaires. On peut toutefois simuler cet effet en faisant une somme pondérée en intensité d'état linéaire. En effet, la différence de phase entre les deux états fait en sorte qu'en sommant un état horizontal et un état vertical à 50% de son intensité, on trouve un comportement similaire aux données obtenues.

On peut conclure que la réponse du microscope fait passer un état non polarisé vers une somme d'états linéaires. Nous croyons que la membrane semi-réfléchissante (BS2) est à l'origine de cet effet. Puisque celle-ci a des coefficients de Fresnel différents en fonction de la

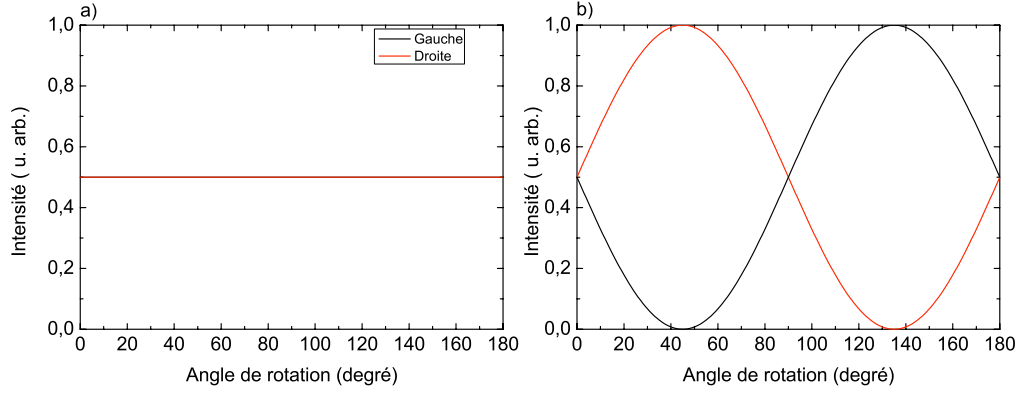


FIGURE 3.5 Transmission d'un système composé d'une lame à retard suivit d'un polariseur en fonction de l'angle de rotation de la lame à retard pour deux états de polarisations circulaires. a) Lame $\lambda/2$. b) Lame $\lambda/4$.

polarisation, leurs transmissions ne seront pas les mêmes. Donc, pour une lumière non polarisée, l'intensité sera différente pour deux états orthogonaux d'une même base, simulant une somme d'états linéaires. En plus de correspondre au calcul, le tout est confirmé en analysant la transmission d'un laser polarisé linéairement par cette même membrane (voir figure 3.6). On voit bien qu'il y a une variation de 30% en intensité en tournant une lame $\lambda/2$. Ce résultat est très proche de celui présenté à la figure 3.2 b), obtenus à 4.3 K. Pour les mesures sur les dyades, dans le cas où la polarisation émise est entièrement linéaire, la membrane aura peu d'effet. Par contre, pour un état de polarisation circulaire ou une combinaison d'états linéaires, on sait que l'intensité de polarisation verticale devrait être corrigée pour tenir compte des effets polarisants de cette membrane.

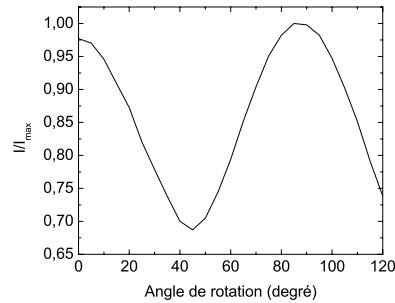


FIGURE 3.6 Rapport de l'intensité sur l'intensité maximale du faisceau laser d'excitation polarisé linéairement transmis par la membrane BS2 en fonction de l'angle de rotation de la lame $\lambda/2$.

Chapitre 4

Photoluminescence de dyades d'azote uniques I. Dyade dans le plan et hors plan

Ce chapitre est le premier de deux parties portant sur la photoluminescence de dyades d'azote uniques. Cette première partie présente des mesures de photoluminescence et magnéto-photoluminescence pour deux configurations de dyade provenant de la région X_1 , soit dans le plan perpendiculaire au laser d'excitation ou hors de celui-ci. On tente avec cette série d'expériences de retrouver le comportement typique observé et prédit par la littérature comme il a été présenté au chapitre 2. Un aspect important de ces mesures est de n'avoir aucun effet d'ensemble, ce qui permet d'analyser les propriétés d'une seule dyade à la fois. Il est donc possible d'observer la structure fine des états excitoniques liés à la dyade, ce qui est difficile à partir de mesures d'ensemble. Ce chapitre est divisé en trois parties. Premièrement, une présentation de l'échantillon qui a permis de réaliser avec succès ces mesures sera faite. Deuxièmement, il sera question de la photoluminescence de dyades d'azote dans le cas simple où leur comportement est aisément modélisable théoriquement. Une fois ces résultats présentés, le modèle utilisé pour en faire l'analyse sera introduit en plus d'expliquer les différentes étapes de calculs. La dernière partie portera sur l'évolution de la photoluminescence d'une dyade, mais cette fois sous l'effet d'un champ magnétique. Les résultats de la magnétophotoluminescence seront présentés suivis du modèle théorique permettant de considérer cette perturbation.

4.1 Description de l'échantillon

La partie gauche de la figure 4.1 schématise l'échantillon de GaAs dopé à l'azote utilisé lors des différentes mesures de photoluminescence. Chacune des couches a été déposée par

la méthode d'épitaxie par jet moléculaire. Tout d'abord, on dépose une première barrière d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ sur un substrat semi-isolant orienté (001). On enchaîne avec une couche de 5 nm de GaAs non dopé. Par la suite, on réalise un dépôt de 25 nm de GaAs dopé à l'azote, qui est protégé par une seconde couche de GaAs de 5 nm. Finalement, une couche d'environ 20 nm de GaAs est déposée suite à une dernière barrière d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$. Les deux couches internes de GaAs qui séparent la région dopée des barrières sont utilisées pour réduire la formation de molécules d' AlN . La couche de GaAs supérieure est utilisée pour empêcher qu'il y ait oxydation de l'aluminium à la surface de l'échantillon, ce qui viendrait en diminuer la qualité. Le dopage d'azote effectué donne une concentration d'azote d'environ $3 \times 10^5 \mu\text{m}^{-3}$, ce qui correspond à une concentration surfacique de dyade d'azote de $0.6 \mu\text{m}^{-2}$. Comme expliqué précédemment, cette concentration est assez proche de la taille du faisceau laser d'excitation ($0.56 \mu\text{m}^2$) et nous permet d'étudier une seule dyade à la fois. La structure de la bande de conduction est schématisée dans la partie de droite de la figure 4.1. On voit que l'utilisation de deux couches d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ a pour but de créer un très faible puits de potentiel dans la région où se trouve les impuretés d'azote. En effet, comme l'énergie de la bande interdite de l' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ est supérieure à celle du GaAs, on favorise la création de porteurs de charges dans la couche dopée puisque l'énergie d'excitation utilisée (1.59 eV) n'est pas suffisante pour en créer dans les barrières. En plus, on s'assure avec ces couches d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ que les porteurs créés ne vont pas quitter la région d'intérêt.

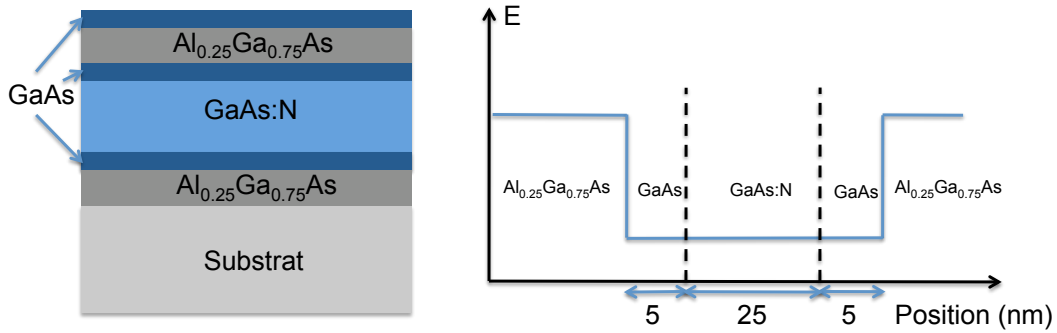


FIGURE 4.1 La partie à gauche représente un schéma de la composition de l'échantillon utilisé lors de mesures de dyade unique. La partie de droite représente la structure de la bande de conduction en fonction de la position des différentes couches d'intérêts.

4.2 Photoluminescence

Cette partie traite de mesures de photoluminescence sur des dyades d'azote uniques identiques, mais orienté dans le réseau cristallin selon deux directions distinctes : la dyade dite « dans le plan » est orientée dans la direction $[110]$ ou $[\bar{1}\bar{1}0]$ et celle dite « hors plan » est orienté selon $[101]$, $[\bar{1}01]$, $[011]$, $[0\bar{1}1]$. Ces deux configurations vont se différencier par le nombre d'états excitoniques observable ainsi que par leur polarisation. Cette section montre les résultats typiques d'une dyade de symétrie C_{2v} provenant de la région noté X_1 (voir section 2.2). Par la suite, un hamiltonien de spin sera introduit pour modéliser la dyade et, à l'aide de celui-ci, les résultats seront analysés.

4.2.1 Présentation des résultats

Pour commencer, on traite d'une dyade dont les caractéristiques seront assignées à une dyade dans le plan. La figure 4.2 présente deux spectres de photoluminescence d'une dyade d'azote unique (appelée D_1) pour deux angles de polarisations, soit 0° et 90° . Ce type de spectre est un cas standard observé pour les dyades d'azote (deux autres cas moins communs feront l'objet du prochain chapitre). On remarque qu'il y a quatre états excitoniques observables identifiés de E_1 à E_4 en ordre décroissant d'énergie. Le fait d'observer seulement quatre niveaux excitoniques indique que la dyade est dans le plan perpendiculaire au laser d'excitation comme il a été discuté au chapitre 2. Ces quatre états se trouvent assez proche en énergie, l'écart entre les deux pics extrêmes étant inférieur à 1 meV. Pour bien déterminer la polarisation de ces quatre états excitoniques, une carte en polarisation est présentée à la figure 4.3. On remarque que l'intensité des quatre pics varie significativement en fonction de l'angle de polarisation : les états E_1 et E_4 ayant un maximum à 0° tandis que les états E_2 et E_3 sont maximum à 90° . En plus de la variation de l'intensité de chaque raie, on remarque une extinction de chacune d'elles à la position orthogonales à leurs maximums respectifs. En se basant sur les calculs d'intensité de polarisation faits au chapitre précédent, on peut affirmer que chacun des états excitoniques observés émet des photons polarisés linéairement, vu le comportement similaire à celui présenté à la figure 3.4. Ici, la notion de polarisation horizontale et verticale n'a pas de signification propre, on parle plutôt de polarisation en fonction des axes de la dyade. Il sera démontré dans la section 4.2.3 que ces directions de polarisation correspondent aux axes de la dyade.

En général, les dyades dans le plan qui ont été étudiées ont un comportement en énergie et en

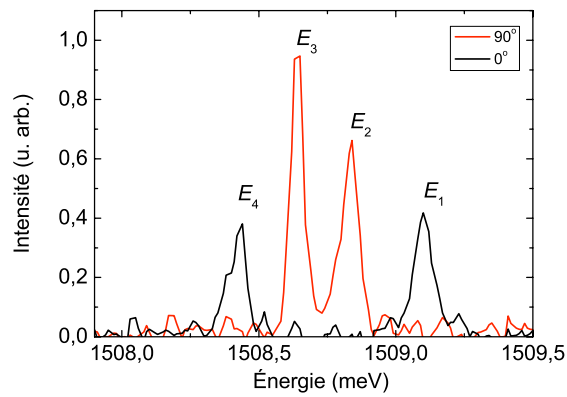


FIGURE 4.2 Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_1) pour des angles de polarisations de 0° et 90° .

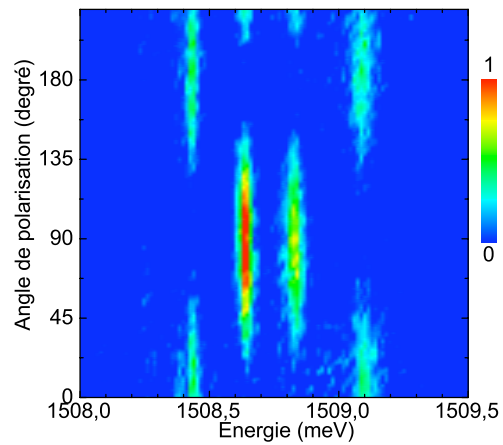


FIGURE 4.3 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique (D_1) en fonction de l'énergie et de la polarisation.

polarisation similaire à ceux présentés ici. Ceci confirme que les états excitoniques d'une dyade d'azote dans le plan émettent des photons qui sont polarisés par paire d'états orthogonaux. La première paire de raies est toujours formée des deux raies E_1 et E_4 alors que la seconde est formée des deux raies E_2 et E_3 comme les figures 4.2 et 4.3 l'indique. Toutefois, bien que la moyenne des quatre raies se situe toujours aux alentours de 1508.6 meV, l'espacement entre les quatre transitions n'est pas constant pour les différentes dyades qui ont été mesurées. Pour certaines dyades, les raies internes sont plus rapprochées tandis que pour d'autre, c'est l'écart entre les deux raies à plus haute énergie et ceux à plus faible énergie qui est plus grande. Cette variation s'explique du fait que chaque dyade a un environnement qui lui est propre, qui vient affecter légèrement les états. Néanmoins, on note qu'il existe une relation entre les paires d'états excitoniques en terme d'énergie. Lorsqu'on trace l'écart des deux raies à plus haute énergie (E_1-E_2) en fonction de l'écart de celles à plus basse énergie (E_3-E_4) pour plusieurs dyades dans le plan, on obtient une relation linéaire (figure 4.4) :

$$(E_1 - E_2) = 0.93(E_3 - E_4) - 0.03. \quad (4.1)$$

Cette tendance semble indiquer que, bien que chaque dyade ait des écarts ainsi que des intensités relatives différents, on obtient une relation linéaire entre la différence d'énergie des états à plus haute et plus basse énergie. Cette relation sera analysée en détail à la section 4.2.3.

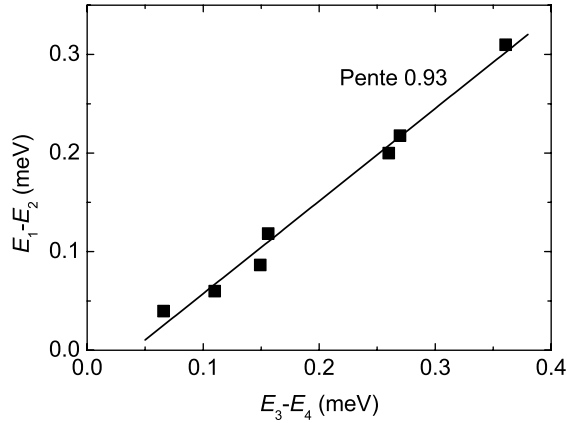


FIGURE 4.4 Rapport entre la différence d'énergie des deux pics à plus haute énergie (E_1-E_2) et de ceux à plus basses (E_3-E_4) pour différentes dyades.

Un second type de comportement a été observé pour une dyade unique. La figure 4.5 présente

deux spectres de photoluminescence pris pour une seconde dyade (appelé D_2) à des angles de polarisation de 50° et 140° . On suppose que la polarisation réelle de ces états est plutôt de 45° et 135° , la variation de 5° provenant d'un mésalignement entre l'axe de la lame à retard et le polariseur. De ces spectres, on voit bien un ordre de raies d'émission qui est similaire à la dyade précédente. Par contre, on voit l'apparition d'une raie supplémentaire à plus haute énergie et pour une seule orientation de polarisation. L'intensité de celle-ci est toutefois assez faible et on distingue avec un peu plus de difficulté sa position exacte. Les états de polarisation sont encore une fois déduits d'une carte en polarisation présentée à la figure 4.6. De cette carte on observe clairement quatre transitions tandis que la cinquième est relativement faible. Contrairement à la figure 4.2, les états ont leurs maximums d'intensité pour des angles de rotation de 50° et 140° au lieu de 0° et 90° pour la dyade D_1 . Toutefois, chacune des transitions a une extinction de son émission pour l'état orthogonal de polarisation. On peut conclure que cette dyade a cinq transitions observables, chacune d'elle étant de polarisation linéaire. Comme il a été mentionné plus haut que l'orientation des états devait être reliée à l'orientation de la dyade, on constate qu'il y a un écart de 45° entre les deux dyades présentées. Puisque les dyades d'azote de symétrie C_{2v} sont orientées selon la famille de direction $[110]$, la seule façon d'avoir un angle de 45° entre deux dyades est que la seconde soit orientée selon $[101]$. Le tout sera confirmé une fois que ces données auront été analysées à l'aide du modèle présenté à la prochaine section.

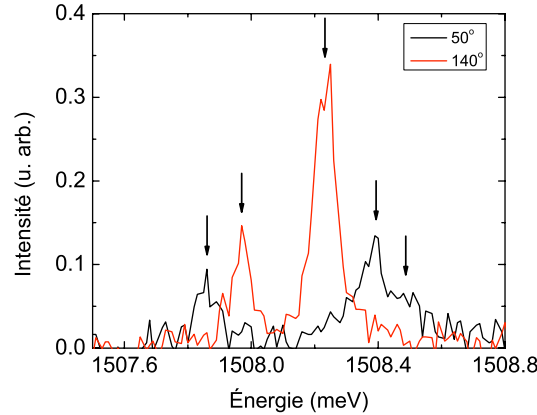


FIGURE 4.5 Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_2) pour des angles de polarisations de 50° et 140° . Les flèches indiquent la position des différentes raies excitoniques.

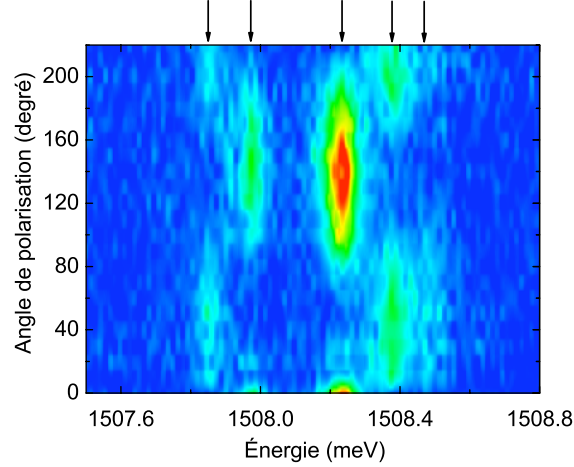


FIGURE 4.6 Photoluminescence d’une dyade d’azote unique (D_2) en fonction de l’énergie et de la polarisation. Les flèches indiquent la position des différentes raies excitoniques.

4.2.2 Modélisation d’une dyade à partir d’un hamiltonien de spin

Pour faire la modélisation des états excitoniques d’une dyade d’azote, on utilise un modèle similaire à celui proposé par Zhao et Monemar [73]. L’approche est relativement simple puisqu’on considère seulement les effets dus aux spins des deux particules impliquées. L’interaction coulombienne n’est donc pas prise en compte dans ce calcul, ce qui nous empêche de calculer l’énergie absolue des niveaux excitoniques. Les modèles numériques permettant de calculer l’énergie absolue des excitons liés sont complexes par exemple celui utilisé par Kent et Zunger [29]. Ils requièrent généralement une puissance de calcul impressionnante et arrivent mal à reproduire les résultats expérimentaux. Étant donné que nous nous intéressons à la structure fine des états excitoniques, la position absolue de ces transitions est ajustée par un simple décalage des énergies calculées, car cette interaction crée seulement un déplacement uniforme des niveaux d’énergie.

L’hamiltonien utilisé pour modéliser un exciton localisé sur une dyade d’azote sans champ magnétique s’écrit de la façon suivante :

$$H = H_{EX} + H_{CF}, \quad (4.2)$$

où le premier terme (H_{EX}) représente l’interaction d’échange électron-trou tandis que le second (H_{CF}) sert à considérer l’effet du champ cristallin local. L’interaction d’échange se

représente comme une intégrale de recouvrement entre les fonctions d'ondes de l'électron et du trou qui crée un couplage entre les moments angulaires des deux particules. On peut écrire le terme d'échange comme suit :

$$H_{EX} = -a\mathbf{J} \cdot \mathbf{S} - \sum_{i=x,y,z} b_i J_i^3 S_i, \quad (4.3)$$

où le premier et le deuxième terme représentent la partie isotrope et anisotrope de l'interaction d'échange. La matrice \mathbf{S} représente l'opérateur de spin de l'électron tandis que la matrice \mathbf{J} représente l'opérateur de moment angulaire total pour le trou. En général, on peut négliger les termes anisotropes, car ceux-ci sont beaucoup plus faibles que le terme isotrope [73]. Le paramètre a est à déterminer, mais on sait que celui-ci doit être positif, car le quintuplet ($J = 2$) est généralement observé à une énergie inférieure à celle du triplet ($J = 1$).

En plus de considérer l'interaction électron-trou, il faut prendre en compte que les deux impuretés d'azotes créent une déformation locale du champ cristallin du GaAs, ce qui va lever la dégénérescence des états excitoniques. Puisque l'électron dans une bande de conduction possède la symétrie d'une orbitale S et n'a donc aucun moment angulaire orbital, l'hamiltonien décrivant le champ cristallin affecte seulement les états de trous [44]. En général, un hamiltonien de champ cristallin permettant de traiter la symétrie C_{2v} s'écrit de la façon suivante,

$$H_{CF} = \sum_{i=x,y,z} F_i J_i^2, \quad (4.4)$$

où F_i est le paramètre de champ cristallin selon la direction i .

Pour commencer, on utilise une forme un peu plus simple, de façon à diminuer le nombre de paramètres. En imposant que la somme des trois paramètres F_i soit nulle [2], une approximation couramment utilisé en résonance paramagnétique, on peut les exprimer en fonction de deux nouveaux paramètres comme suit : $F_x = D/3 - E$, $F_y = D/3 + E$ et $F_z = -2D/3$. L'hamiltonien pour le champ cristallin que nous allons utiliser pour modéliser la dyade s'écrit alors,

$$H_{CF} = -D[J_x^2 - \frac{1}{3}J(J+1)] - E(J_y^2 - J_z^2), \quad (4.5)$$

où J_i est la matrice représentant la projection du moment angulaire selon l'axe i , J est la valeur propre de l'opérateur J_z qui vaut $3/2$ (puisque le moment angulaire total du trou est de $3/2$) et D et E sont des paramètres à déterminer. Le système d'axe choisit est présenté à la figure 4.7, où l'axe z est aligné à l'axe de symétrie C_{2v} . Le premier terme de H_{CF} représente la déformation axiale selon l'axe de la dyade alors que le second décrit la déformation transverse. Le signe du paramètre D représente le type de contrainte. Celui-ci sera positif (négatif) si la dyade est en tension (compression) [45]. Sachant que les liens entre les atomes de gallium et d'azote sont plus courts que ceux entre le gallium et l'arsenic, on s'attend à ce que la dyade soit en tension et que le paramètre D soit positif. Le signe de E sera déterminé expérimentalement, mais on peut s'attendre à ce que sa valeur soit inférieure à celle de D puisque la contribution axiale devrait être supérieure.

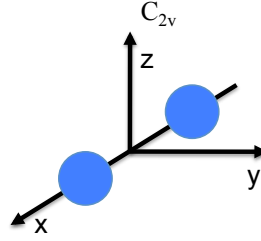


FIGURE 4.7 Système de coordonnées utilisé pour les calculs. L'axe z est choisi selon l'axe de symétrie C_{2v} de la dyade.

Connaissant les deux hamiltoniens en champ nul, il faut définir les matrices pour l'électron et le trou de manière à pouvoir résoudre le problème. Tout d'abord, dans le cas de l'électron, les matrices S sont simplement proportionnelles aux matrices de Pauli décrivant une particule de spin $1/2$. Dans la base $\alpha = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ et $\beta = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ (α et β indique un état de spin *up* et *down* respectivement) ces matrices s'écrivent :

$$S_x = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, S_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, S_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}. \quad (4.6)$$

Pour ce qui est des matrices représentant les trous, comme on traite d'une particule de moment cinétique $3/2$, la base à utiliser comprendra quatre états. En choisissant l'ordre suivant de base : $(|3/2\rangle, |1/2\rangle, |-1/2\rangle, |-3/2\rangle)^T$, ces matrices sont :

$$\begin{aligned}
J_x &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & \sqrt{3} & 0 & 0 \\ \sqrt{3} & 0 & 2 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & \sqrt{3} \\ 0 & 0 & \sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, J_y = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & -i\sqrt{3} & 0 & 0 \\ i\sqrt{3} & 0 & 2i & 0 \\ 0 & 2i & 0 & -i\sqrt{3} \\ 0 & 0 & i\sqrt{3} & 0 \end{pmatrix}, \\
J_z &= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -3 \end{pmatrix}. \quad (4.7)
\end{aligned}$$

Pour traiter d'un exciton, il faut créer un espace d'état combinant ceux de l'électron et du trou, ce qu'on réalise en faisant le produit tensoriel des deux bases. Les matrices pour le calcul seront donc de dimensions 8×8 , écrite dans la base suivante (en notation $|m_{Jh}, s_e\rangle$) :

$$\begin{aligned}
|\psi_1\rangle &= |-3/2, -1/2\rangle, & |\psi_5\rangle &= |-3/2, 1/2\rangle, \\
|\psi_2\rangle &= |-1/2, -1/2\rangle, & |\psi_6\rangle &= |-1/2, 1/2\rangle, \\
|\psi_3\rangle &= |1/2, -1/2\rangle, & |\psi_7\rangle &= |1/2, 1/2\rangle, \\
|\psi_4\rangle &= |3/2, -1/2\rangle, & |\psi_8\rangle &= |3/2, 1/2\rangle.
\end{aligned} \quad (4.8)$$

Il reste maintenant à exprimer les matrices 4.6 et 4.7 dans cette nouvelle base. Pour ce faire, on effectue le produit tensoriel de chacune de ces matrices avec une matrice identité de dimension 2×2 ou 4×4 pour une matrice de trou ou d'électron. Les matrices obtenues décrivent les deux particules dans une base de dimension 8×8 . Un dernier détail qu'il faut considérer est l'orthogonalité des états de spin de l'électron pour H_{CF} . Effectivement, comme cet hamiltonien n'a pas d'effet sur les états d'électron, en l'écrivant dans la base excitonique, on doit néanmoins s'assurer que les éléments de matrices respectent l'orthogonalité des états de spin. Cette condition se résume comme suit : $\langle m'_{Jh}, s_\alpha | m_{Jh}, s_\beta \rangle = \langle m'_{Jh} | m_{Jh} \rangle \delta_{\alpha, \beta}$, $\delta_{\alpha, \beta}$ étant un delta de kronecker. Une fois que notre hamiltonien est écrit dans la base excitonique de référence, on le diagonalise pour obtenir les niveaux d'énergies E_i ainsi que leurs fonctions d'ondes $|\Psi_i\rangle$ respectives. Ces fonctions d'ondes s'écrivent comme une combinaison linéaire des huit états indiqués aux équations 4.8,

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^8 c_j |\psi_j\rangle. \quad (4.9)$$

Par la suite, il est intéressant de pouvoir relier ces états aux axes de la dyade. Pour ce faire, il faut exprimer les fonctions d'ondes du trou par rapport à ce système de coordonnées. Comme ces fonctions ont un moment angulaire orbital non nul, on peut les écrire comme étant le produit d'une fonction spatiale et une de spin, la première étant définie par une harmonique sphérique avec $L = 1$. On peut alors les réexprimer en fonction du système de coordonnées de la dyade comme suit [13] (en notation $|l\rangle$) :

$$\begin{aligned} |1\rangle &= -(|x\rangle + i|y\rangle)/\sqrt{2}, \\ |0\rangle &= |z\rangle, \\ |-1\rangle &= (|x\rangle - i|y\rangle)/\sqrt{2}. \end{aligned} \quad (4.10)$$

Pour ajouter la bonne fonction de spin pour ces harmoniques sphériques, on utilise les fonctions d'onde généralement utilisées pour diagonaliser l'interaction spin-orbite qui s'écrivent en base $|J, m_J\rangle$ [13, 23] :

$$\begin{aligned} |3/2, 3/2\rangle &= -(|x\rangle + i|y\rangle)\alpha_h/\sqrt{2}, \\ |3/2, 1/2\rangle &= (2|z\rangle\alpha_h - (|x\rangle + i|y\rangle)\beta_h)/\sqrt{6}, \\ |3/2, -1/2\rangle &= (2|z\rangle\beta_h + (|x\rangle - i|y\rangle)\alpha_h)/\sqrt{6}, \\ |3/2, -3/2\rangle &= (|x\rangle - i|y\rangle)\beta_h/\sqrt{2}. \end{aligned} \quad (4.11)$$

On peut donc réécrire les états de base de notre hamiltonien (équation 4.8) en multipliant les équations obtenues par les deux états de spin de l'électron, donnant bien huit états excitoniques. Par exemple, l'état $|\psi_1\rangle$ sera égal à $|3/2, -3/2\rangle\beta_e$. Ces états s'écrivent en notation plus compacte comme étant une somme sur les axes de la dyade et multipliée par une fonction de spin électron-trou :

$$|\psi_j\rangle = \sum_{k=x,y,z} c_{jk}|k\rangle|h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{jk}, \quad (4.12)$$

où $|h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{kj}$ est une fonction représentant un produit d'un état de spin de l'électron et du trou, $h_{\alpha,\beta}$ et $e_{\alpha,\beta}$ indique l'état de spin α ou β pour le trou et l'électron respectivement. Par exemple, pour $|\psi_1\rangle$, $|h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{1x} = |h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{1y} = \beta_h\beta_e$ tandis que $|h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{1z} = 0$. Le tout nous permet de réécrire l'équation 4.9 comme une expression qui relie les états excitoniques de la dyade directement à son système d'axe :

$$|\Psi_i\rangle = \sum_{j=1}^8 \sum_{k=x,y,z} c_{jk}|k\rangle|h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta}\rangle_{jk}. \quad (4.13)$$

De plus, il est possible à partir de ces résultats de déterminer les états brillant et noir en calculant leurs probabilités de transitions qu'on appelle aussi force d'oscillateur. Ce calcul se réalise à l'aide de la formule standard pour le calcul de probabilité de transition soit :

$$|\langle\phi_{ini}|\vec{Q}|\phi_f\rangle|^2, \quad (4.14)$$

où \vec{Q} est l'opérateur moment dipolaire, ϕ_{ini} sont les huit état excitonique initial $|\Psi_i\rangle$ et $|\phi_f\rangle$ est l'état final qui est celui du vide qui s'écrit comme un produit d'une fonction spatiale et de spin :

$$|\phi_f\rangle = |\phi_{spatiale}\rangle|\phi_{spin}\rangle = |s\rangle(\alpha_e\beta_h - \beta_e\alpha_h)/\sqrt{2}, \quad (4.15)$$

où $|s\rangle$ indique que l'état final est de symétrie s , $\alpha_{e,h}$ et $\beta_{e,h}$ indique les états de spin *up* et *down* de l'électron et du trou. Non seulement peut-on calculer la probabilité de transitions des huit états excitoniques $|\Psi_i\rangle$, mais il est possible de calculer cette probabilité pour chacun des axes de la dyade et ainsi obtenir la polarisation de ces transitions grâce à l'équation 4.13. En effectuant le calcul de probabilité de transition avec les états en base x, y, z , on peut encore une fois simplifier le calcul en supposant que la partie spatiale donne le même résultat selon les trois axes ($\langle x|\vec{Q}|s\rangle = \langle y|\vec{Q}|s\rangle = \langle z|\vec{Q}|s\rangle = M$). Cette supposition permet de mettre la partie spatiale en évidence et nous permettra de comparer les probabilités de transitions selon les différents axes. Finalement, pour calculer la probabilité de transition d'un état excitonique $|\Psi_i\rangle$ sur chacun des axes k , il suffit d'évaluer les termes suivants :

$$P_{|\Psi_i\rangle k} = |M|^2 \sum_{j=1}^8 |c_{jk}|^2 |_{jk} \langle h_{\alpha,\beta}, e_{\alpha,\beta} | \phi_{spin} \rangle|^2. \quad (4.16)$$

4.2.3 Analyse de la photoluminescence

Dans cette section, on retourne sur les résultats présentés à la section 4.2.1, mais cette fois-ci en les analysant suivant le modèle qui a été présenté dans la section précédente. La dyade dans le plan D_1 sera analysée suivi de la dyade hors plan D_2 . La figure 4.8 présente l'énergie des états excitoniques en fonction du rapport D/a calculé à partir de l'hamiltonien 4.2. Pour comprendre l'influence des différents paramètres, l'énergie des niveaux excitoniques est tracée pour une valeur de E positive (figure 4.8 a)) et négative (figure 4.8 b)). L'épaisseur des traits montre l'évolution des forces d'oscillateurs relatives (probabilité de transition) sur chaque branche alors que la couleur représente les trois axes de la dyade selon la figure 4.7 (x , y et z sont colorés en bleu, en rouge et en vert respectivement). Les branches en pointillés noirs représentent une force d'oscillateur nulle. Pour commencer, on remarque que des huit états excitoniques, deux ne peuvent participer à aucune transition optique et ce, peu importe les valeurs des paramètres utilisés. Les six états restants peuvent être regroupés par paires pour chacun des axes de référence de la dyade. Selon notre système d'axe, le laser d'excitation est orienté selon l'axe z . Ainsi, pour une dyade dans le plan, les seuls états observables sont ceux orientés selon les axes x et y .

Dyade dans le plan

Pour commencer l'analyse de la dyade D_1 dans le plan, on détermine tout d'abord le signe des différents paramètres qu'on va ensuite optimiser pour avoir une bonne correspondance entre le spectre de la dyade et les énergies et les polarisations calculées. Un premier aspect sur lequel on peut se pencher est de savoir quel signe doit avoir le paramètre E . En comparant les figures 4.8 a) et 4.8 b), on remarque que les huit branches d'énergies possèdent exactement les mêmes énergies et les mêmes valeurs de forces d'oscillateur. Par contre, un changement de signe de E a pour conséquence d'interchanger les branches polarisées selon les axes transverses à la dyade soit les axes y et z . Puisqu'on sait que les états selon z ne sont pas observables dans la configuration expérimentale présente, il nous est possible de déterminer a priori le signe de E . Toutefois, la seule combinaison qui a permis d'avoir une bonne correspondance avec les données expérimentales est pour E négatif. Dans le cas contraire, il y a toujours

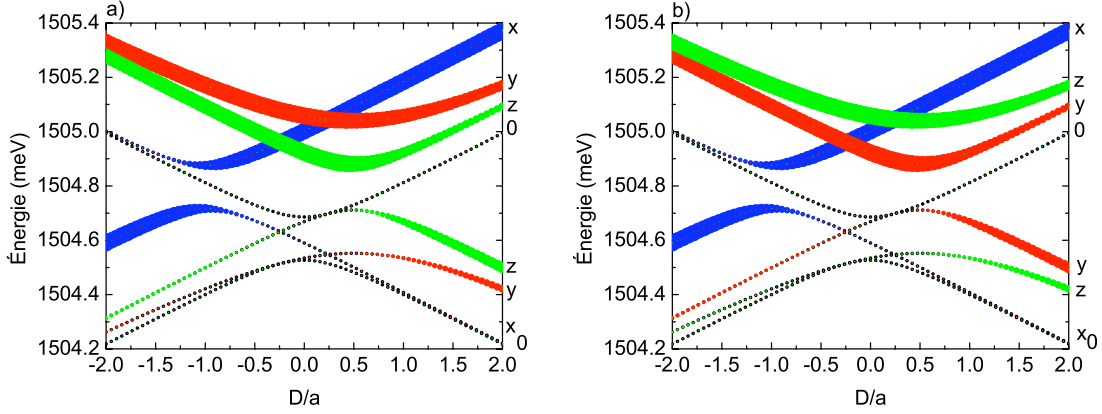


FIGURE 4.8 Calcul de l'énergie en fonction du rapport des paramètres D/a pour a) $E = 0.046$ et b) $E = -0.046$. L'épaisseur des traits représente la force d'oscillateur relative sur chacune des branches. Les couleurs correspondent aux axes x (bleu), y (rouge) et z (vert) de la dyade comme il est indiqué sur la figure 4.7.

une paire d'état excitoniques qui est orientée selon l'axe z , ce qui va à l'encontre de notre configuration expérimentale et permet de conclure que E est négatif.

Ensuite, le second aspect abordé est relié au signe du paramètre D . On veut savoir quelle région de la figure 4.8 b) (D/a positif ou négatif) va permettre une meilleure correspondance avec nos résultats expérimentaux. Il est difficile de savoir quel doit être le signe de D uniquement à partir de ce graphique puisque les régions positives et négatives du graphique donnent une polarisation des d'états qui est cohérente avec les résultats expérimentaux, car une dyade dans le plan (001) peut être orienté selon deux directions orthogonales $[110]$ ou $[1\bar{1}0]$. Qu'on se situe dans la région positive ou négative, on trouve toujours une paire d'états polarisée selon l'axe x ou y , se trouvant à l'intérieur des deux autres états excitoniques, ceux-ci étant polarisés orthogonalement à la première paire. En plus, si l'on fait varier quelque peu la valeur des différents paramètres, il est possible de faire correspondre le modèle avec les données dans les deux cas. Ceci est dû au fait que les trois paramètres viennent jouer sur l'espacement des niveaux d'énergies, permettant ainsi d'ajuster l'écart qu'on soit pour une valeur de D positive ou négative. Il faut donc se rabattre sur les considérations physiques mentionnées précédemment, c'est-à-dire que la dyade devrait se trouver en tension donc que D devrait être positif. De plus, une valeur positive correspond à ce qui a été trouvé par Zhao et Monemar [73] pour une dyade d'azote dans le GaP. Bien que la matrice semi-conductrice soit différente dans ce cas, on remplace un atome de phosphore par un atome d'azote qui est plus petit. Comme les mesures ont indiquées qu'une dyade en tension avait un paramètre D

positif, on doit s'attendre à la même chose pour la dyade d'azote dans le GaAs. Le tout sera confirmé lors de l'analyse de la dyade (D_2) se trouvant hors du plan (001).

Un autre aspect intéressant qu'on peut déduire à partir de ce calcul est la position absolue de la dyade par rapport aux axes de notre échantillon. D'après la figure 4.8 b), on voit que l'état se trouvant à plus haute énergie et celui à plus faible énergie sont toujours selon l'axe x . Comme celui-ci correspond à l'axe où sont situés les atomes d'azote, la polarisation de ces deux niveaux excitoniques indique directement l'orientation absolue de la dyade dans le réseau cristallin. On peut finalement déduire l'orientation de la dyade D_1 en comparant ces observations avec la carte en polarisation 4.3. Sur cette carte, l'angle de polarisation nulle correspond à la direction [110]. On peut déduire que la dyade D_1 est orientée selon l'axe [110] puisque les niveaux excitoniques E_1 et E_4 sont polarisés selon cette direction.

Par la suite, on détermine les valeurs des différents paramètres de notre modèle. Celles-ci ont été trouvées en minimisant la variation de l'énergie entre les valeurs mesurées et calculées qu'on note : $\Delta E = \sqrt{\Delta E_1^2 + \Delta E_2^2 + \Delta E_3^2 + \Delta E_4^2}$. L'évolution de cette erreur est présentée en fonction du paramètre a par la courbe noire à la figure 4.9. Les deux autres courbes indiquent l'évolution des paramètres D et E minimisant l'erreur obtenus en chaque points. On constate qu'il y a convergence de cette erreur en fonction de la valeur de a vers un plateau minimal se trouvant à $\Delta E = 26 \mu\text{eV}$. Enfin, il est possible de définir une région de paramètres pour lesquels l'erreur est minimale (rectangle pointillé sur la figure 4.9) qui est, pour chacun des paramètres (valeurs données en meV) :

$$a \in [0.14, 0.24], \quad (4.17)$$

$$D \in [0.084, 0.166], \quad (4.18)$$

$$E \in [-0.09, -0.046]. \quad (4.19)$$

Il est à noter que ces intervalles sont toutefois interdépendants et qu'il faut choisir les valeurs associées pour bien minimiser l'erreur. En effet, on ne peut prendre des valeurs aléatoires dans ces intervalles, car il faut respecter les relations entre celles-ci comme il est montré à la figure 4.9. Les valeurs choisies pour montrer la correspondance du modèle avec les spectres obtenus ont été choisies en prenant la valeur moyenne de l'intervalle de a avec les paramètres D et E respectifs, ce qui donne :

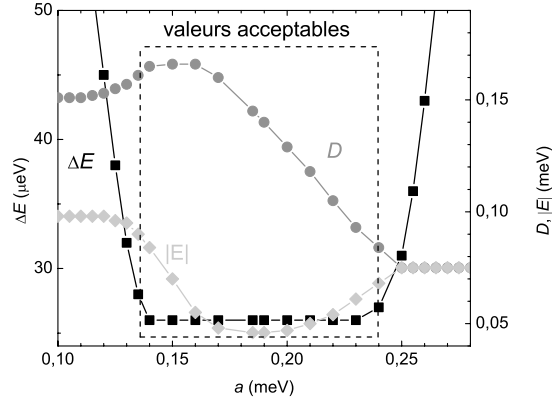


FIGURE 4.9 Erreur minimale ΔE en fonction du paramètre a . Pour chaque point, la valeur de D et $-E$ qui minimise ΔE est aussi indiqué. La région délimitée par le rectangle représente la plage pour laquelle l'erreur est minimale.

$$a = 0.19 \text{ meV}, \quad D = 0.14 \text{ meV}, \quad E = -0.046 \text{ meV}. \quad (4.20)$$

On voit que les valeurs obtenues sont conformes avec les suppositions faites précédemment. On trouve que l'influence du champ cristallin axial est quelque peu inférieure à l'interaction d'échange tandis que la partie tangentielle est environ le tiers de la valeur axiale (en valeur absolue).

On peut maintenant comparer ce calcul avec les résultats expérimentaux. Le spectre de la dyade D_1 est présenté à la figure 4.10 où on a ajouté les valeurs d'énergies calculées à partir de l'hamiltonien 4.2. La hauteur de chaque bande est proportionnelle aux forces d'oscillateurs relatives calculées. On voit qu'on obtient seulement quatre états excitoniques observables et que leurs positions en énergie sont très proches de celles qui ont été mesurées. En plus, on reproduit adéquatement le comportement en polarisation de ces états. Par contre, les forces d'oscillateurs relatives ne correspondent pas très bien aux intensités relatives mesurées. Comme la force d'oscillateur relative est proportionnelle à l'efficacité d'absorption et non d'émission, ce calcul n'aura une bonne correspondance expérimentale que pour des mesures d'absorption. Dans le cas de mesures d'absorption, contrairement à une mesure de photoluminescence, la dyade absorbe un photon pour peupler directement un niveau excitonique et comme il n'y a en principe pas ou peu d'autres mécanismes en jeu, cette interaction est décrite adéquatement

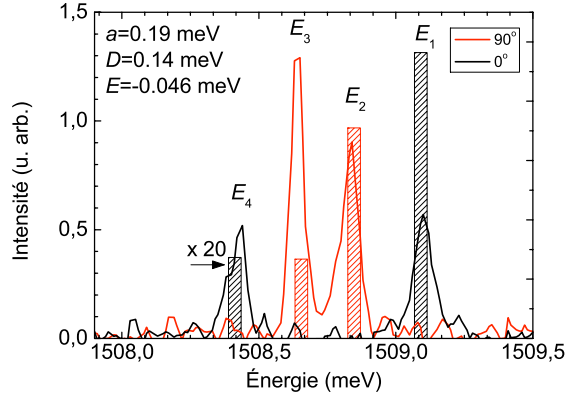


FIGURE 4.10 Spectre de la dyade D_1 sur lequel le calcul obtenu à partir de l'hamiltonien 4.2 est superposé. Chacune des bandes représentent les meilleures valeurs de l'énergie obtenues lors du calcul, la hauteur de chacune étant proportionnelle à leur force d'oscillateur. La valeur de chacun des paramètres utilisés est indiquée dans le coin supérieur gauche. La force d'oscillateur calculée pour la transition E_4 est multipliée d'un facteur vingt pour plus de clarté.

par l'équation 4.14. La différence observée à la figure 4.10 est prévisible puisque le calcul de probabilité de transition est bien simpliste par rapport aux mécanismes complets d'émission des différents niveaux. En effet, il néglige plusieurs aspects qui sont difficiles à quantifier. Par exemple, il ne considère pas les mécanismes de collisions des porteurs de charge avec des phonons qui permet la relaxation et l'éventuelle localisation des porteurs. De plus, on ne sait pas si certains des états excitoniques particuliers sont favorisés dans ce type de transfert, ce qui peut affecter les intensités relatives. Finalement, on ne tient pas compte des transferts possibles entre les différents niveaux excitoniques.

Un dernier aspect à analyser à partir de ce modèle est le comportement décrit par la figure 4.4. Le fait de trouver une relation linéaire (équation 4.1) dans le rapport des différences d'énergies laisse croire que ce doit être une propriété intrinsèque aux dyades et indépendante de son environnement. En évaluant le rapport $R = (E_1 - E_2)/(E_3 - E_4)$ pour les valeurs d'énergies calculées (ce rapport ne correspond pas à la pente de l'équation 4.1), on trouve cependant un ratio unitaire et celui-ci est constant peu importe la valeur des paramètres utilisée (en conservant les signes ainsi que le poids de chacun d'eux). Le fait d'avoir ce ratio constant indique qu'on ne peut relier ces deux différences comme la relation expérimentale 4.1. On arrive donc à reproduire le comportement propre aux dyades sans toutefois obtenir la bonne relation caractéristique de cette dyade. Pour améliorer la situation, on peut modifier

le modèle utilisé de façon à traiter plus adéquatement la symétrie C_{2v} de la dyade. En effet, comme il a été mentionné à la section 4.2.2, l'hamiltonien 4.2 utilisé n'est pas de symétrie C_{2v} pour minimiser le nombre de paramètres du modèle. Tout d'abord, on modifie l'hamiltonien de l'interaction d'échange qui était de symétrie T_d comme suit,

$$H_{EX} = \sum_{i=x,y,z} a_i J_i S_i. \quad (4.21)$$

Ainsi, on laisse la possibilité d'avoir une interaction d'échange qui ne soit pas équivalente selon les trois axes de la dyade. On passe d'une description de l'interaction d'échange qui est adaptée à la symétrie T_d vers une seconde permettant de considérer un apport qui ne soit pas équivalent sur les différents axes comme c'est le cas pour la dyade de symétrie C_{2v} . Ensuite, on enlève toute restriction sur les termes de champ cristallin en retournant à la forme générale de l'équation 4.4, adaptée à la symétrie C_{2v} que l'hamiltonien 4.5. Avec ces nouveaux hamiltoniens, l'erreur est grandement diminuée, ΔE passant de $26 \mu eV$ à $0.66 \mu eV$. Les valeurs utilisées pour obtenir cette erreur sont :

$$\begin{aligned} a_x &= 166 \mu eV, & F_x &= -96 \mu eV, \\ a_y &= 217 \mu eV, & F_y &= 96 \mu eV, \\ a_z &= 161 \mu eV, & F_z &= 2.8 \mu eV. \end{aligned} \quad (4.22)$$

De plus, on s'approche de la relation 4.1 puisque le rapport R varie avec les paramètres utilisées. Pour la dyade D_1 , ce nouveau modèle donne une ratio de $R = 0.791$ plutôt que $R = 1$ pour le modèle simplifié alors que la valeur expérimentale est de $R = 0.787$. Ensuite, ce modèle indique que l'interaction d'échange est plus grande dans la direction y , soit dans le plan, mais perpendiculaire à la dyade. Bien que cet ajustement au modèle améliore la correspondance des données, il est aussi plus difficile à utiliser. Tout d'abord, on double le nombre de paramètres nécessaire, ce qui complique la tâche pour avoir une bonne convergence du modèle sur les données expérimentales. Considérant qu'il faut ajouter encore d'autres paramètres lors du traitement sous champ magnétique, il est possible de tomber dans une situation où il est difficile de donner une signification adéquate à tous ces paramètres. De ce fait, il est choisis d'utiliser les hamiltoniens d'interaction d'échange et de champ cristallin

4.3 et 4.5 seront utilisée dans le suite de ce travail puisqu'ils donnent tout de même de bons résultats et qu'ils sont beaucoup plus simples à utiliser.

Dyade hors plan

On peut maintenant retourner aux résultats présentés pour la dyade hors plan D_2 . L'analyse de cette dyade hors plan a été faite en utilisant la même procédure que la dyade dans le plan avec l'hamiltonien 4.2. La différence d'orientation entre en jeu seulement à l'étape du calcul de force d'oscillateur, car son orientation n'affecte en rien ses énergies d'émission. On peut voir la paire hors plan comme étant la même dyade que celle présentée à la figure 4.7, mais dont l'axe d'observation n'est pas selon z , mais plutôt $x + z$. En changeant l'angle d'observation, on se trouve à observer des transitions qui ne sont plus maintenant selon x et y , mais bien selon $x + z$ et y . Suivant ces nouveaux axes de référence, la figure 4.11 montre l'énergie en fonction du rapport D/a pour la dyade hors plan pour $E = -0.046$. En comparant cette figure avec la figure 4.8 b) pour la dyade dans le plan, on constate que tous les niveaux d'énergies demeurent inchangés et qu'il y a une faible variation des forces d'oscillateurs selon les axes x et z . De plus, on voit que les états qu'on observe selon l'axe $x + z$ correspondent bien à la somme des axes x et z . Un fait intéressant à constater est que, pour la dyade hors plan, la correspondance entre les forces d'oscillateurs et la polarisation des états peut avoir lieu seulement pour une valeur positive de D . Cette conclusion justifie celle faite précédemment pour la dyade dans le plan qui mentionnait que D devait être positif puisque la dyade devait être en tension.

La figure 4.12 reproduit le spectre de la dyade D_2 sur lequel est superposé le calcul des énergies, la hauteur des bandes étant proportionnelles aux forces d'oscillateurs. Les valeurs obtenues pour les paramètres en champ nul sont les suivants :

$$a = 0.23 \text{ meV}, \quad D = 0.15 \text{ meV}, \quad E = -0.035 \text{ meV}. \quad (4.23)$$

En comparant ces valeurs, on voit que chacune d'elle est incluse dans l'intervalle de validité obtenue pour la dyade dans le plan. On trouve une interaction d'échange qui est légèrement supérieure et un champ cristallin sensiblement inférieur à la première dyade. Ceci confirme que l'orientation de celle-ci a peu d'influence sur la nature des interactions présentes. Cependant, ces résultats démontrent aussi que les dyades ne sont pas parfaitement identiques, car

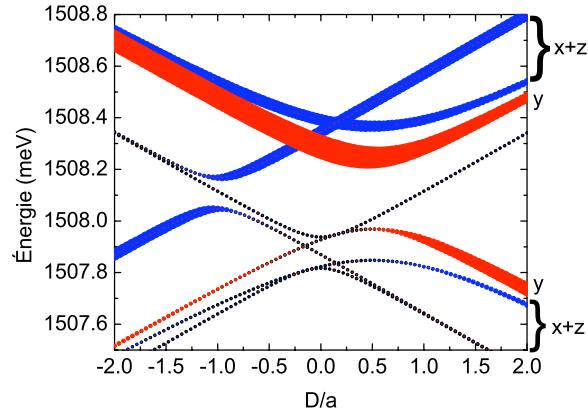


FIGURE 4.11 Énergie en fonction du rapport des paramètres D/a pour $E = -0.046$ pour une paire hors plan. L'épaisseur des traits représente la force d'oscillateur sur chacune des branches. Les couleurs correspondent aux axes $x + z$ (bleu) et y (rouge) de la dyade comme il est indiqué sur la figure 4.7.

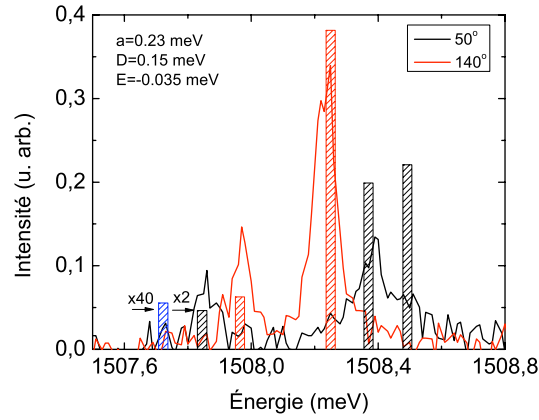


FIGURE 4.12 Spectre de la dyade D_2 superposé aux résultats de calcul. La valeur des paramètres utilisés est indiquée dans le coin supérieur gauche. La bande en bleu représente la raie supplémentaire obtenus par le calcul.

leur comportement est affecté par leur environnement. De plus, ceci indique que l'intervalle défini aux équations 4.17, 4.18 et 4.19 sert de critère de référence pour un exciton localisé sur une dyade d'azote sans champ magnétique. Pour cette dyade, les valeurs de forces d'oscillateurs semblent avoir une meilleure correspondance avec l'intensité mesurée. Comme pour la première dyade D_1 , les niveaux excitoniques à plus basse énergie ont une probabilité de transition qui est significativement plus faible que les autres transitions. En plus, selon le calcul, une sixième transition devrait être observable (bande bleue sur la figure 4.12), mais sa force d'oscillateur est quarante fois plus faible que toutes les transitions.

Finalement, on compare nos résultats obtenus avec ceux de Karaïskaj *et al.* [28] qui ont aussi étudié une dyade hors plan (voir section 2.2). Contrairement à nos mesures, ils observent bien six transitions plutôt que cinq. Par contre, il y a une différence notable lorsqu'on compare la polarisation de leurs six transitions. On constate que l'ordre des transitions pour ce qui est de l'énergie en fonction de la polarisation est incompatible avec notre modélisation. Selon les observations et la modélisation faites dans cette étude, on remarque un ordre particulier entre l'énergie d'émission et la polarisation. Les deux états à plus haute énergie seront toujours de même polarisation que les deux à plus basse énergie alors que les deux transitions du centre auront une polarisation orthogonale. Dans les mesures de Karaïskaj *et al.*, on trouve une inversion de la polarisation de deux des transitions, ce qui est impossible à obtenir avec notre modélisation. Le tout suggère que la dyade hors plan qu'ils ont observés subit une perturbation supplémentaire qui n'est pas incluse dans notre calcul et qui génère cet effet.

4.3 Magnétophotoluminescence

Dans cette section, on traite de dyades d'azote sous l'effet d'un champ magnétique. Il sera question de voir le comportement des niveaux excitoniques pour la dyade dans le plan D_1 présentée à la section précédente. Une fois que les résultats de la variation de la photoluminescence auront été présentés, un ajout au modèle initial sera fait pour traiter de l'influence du champ magnétique. Avec ce modèle complet, il sera possible d'analyser les résultats et d'expliquer le comportement des niveaux excitoniques d'une dyade sous l'effet d'un champ magnétique en déterminant les différents paramètres comme le décalage diamagnétique ainsi que le facteur g de l'électron et d'un paramètre équivalent pour le trou.

4.3.1 Présentation d'une dyade sous champ magnétique

Les mesures sous champ magnétique ont été faites pour la dyade D_1 c'est-à-dire, celle se trouvant dans le plan. Le champ magnétique est appliqué dans la configuration Faraday, c'est-à-dire parallèle au laser d'excitation. La figure 4.13 montre la photoluminescence de cette dyade en fonction de l'énergie ainsi que du champ magnétique pour les deux polarisations ayant des maximums d'intensités (voir les figures 4.2 et 4.3). Tout d'abord, pour chacun des états, on remarque un comportement qui semble être symétrique par rapport à leur position en champ nul. De plus, aucune levée de dégénérescence supplémentaire n'est observée, ce qui est prévisible du fait que l'hamiltonien en champ nul lève toute dégénérescence des états excitoniques (hamiltonien 4.2). De plus, nous verrons plus loin que l'orientation du champ fait en sorte que l'hamiltonien Zeeman est diagonal donc il ne génère aucun mélange d'état supplémentaire. Pour les états E_2 et E_3 polarisés à 90° , E_2 démontre une faible variation en fonction du champ magnétique alors que E_3 se déplace rapidement vers des énergies plus élevées. Cette variation est inversée pour les états excitoniques E_1 et E_4 , polarisés selon 0° . Un autre fait intéressant est que les deux états polarisés selon 90° semblent se dépolari- ser avec l'augmentation du champ magnétique. En particulier, la transition E_2 commence à apparaître dans l'état de polarisation orthogonal à partir d'un champ de ± 3 T. Pour E_3 , on observe un comportement similaire, mais seulement pour des champs magnétiques négatifs. Un fait moins apparent sur cette figure est que pour chacune des transitions, l'intensité diminue à mesure que le champ magnétique augmente. Cet effet est compensé sur la figure 4.13, car l'intensité n'a pas été normalisée par le temps d'intégration pour chacune des acquisitions. À mesure que le champ augmente, il faut augmenter le temps d'intégration de chaque mesure pour avoir un rapport signal sur bruit adéquat. On pourrait croire que cet effet est dû à une dérive causée par une variation de la position du microscope en fonction du champ magnétique. Cependant, lors de l'acquisition de données, une attention toute particulière a été portée aux dérives de l'échantillon en fonction du champ. En effet, un ajustement de la position de l'échantillon a été fait pour chaque augmentation du champ d'un Tesla pour s'assurer d'être à la position où la photoluminescence est maximale.

4.3.2 Modélisation d'une dyade sous champ magnétique

Il est bien connu qu'une particule de spin non nul est affectée par l'application d'un champ magnétique. Par exemple, pour un électron, ce champ lève la dégénérescence des niveaux d'énergies en amenant les niveaux de spin dont la précession est parallèle au champ (spin *up*)

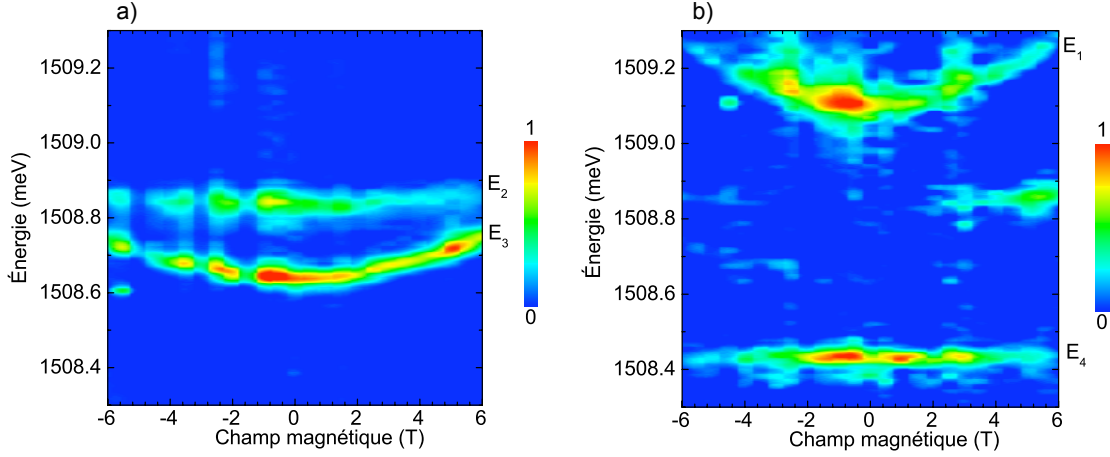


FIGURE 4.13 Magnétophotoluminescence de la dyade d'azote D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation a) de 90° et b) de 0° .

à plus haute énergie et étant antiparallèle à plus basse (spin *down*) énergie par l'effet Zeeman [15]. Pour un exciton localisé, il faut considérer à la fois l'effet du champ sur l'électron et sur le trou. Comme l'effet Zeeman est un couplage entre le champ magnétique et le moment angulaire total d'une particule, cette interaction va s'écrire comme un produit scalaire entre ces deux quantités. L'hamiltonien d'un exciton localisé sur une dyade sous l'effet d'un champ magnétique uniforme est composé de l'hamiltonien 4.2 auquel on ajoute les termes suivant [73] :

$$H_Z = \mu_B \left[g_e \mathbf{B} \cdot \mathbf{S} + K \mathbf{B} \cdot \mathbf{J} + L \sum_{i=x,y,z} J_i^3 B_i \right] + \gamma B^2, \quad (4.24)$$

où μ_B est le magnéton de Bohr et g_e est le facteur g de l'électron lié à la dyade. Les deux termes suivants représentent l'interaction isotrope et anisotrope du champ magnétique avec le trou, pondéré des paramètres K et L respectivement. Le facteur g de l'électron est un indicateur de son niveau de localisation, car il atteint la valeur maximale de 2 dans le cas fortement localisé et diminue avec l'augmentation de la taille de la fonction d'onde de l'électron. La variation de ce paramètre dépend du matériau dans lequel l'électron se trouve, mais est habituellement proche ou inférieur à zéro pour un état délocalisé. Pour les facteurs K et L du trou, la relation avec le niveau de localisation est moins directe. On peut toutefois s'attendre à ce qu'une valeur plus grande indique encore une fois une plus grande localisation.

Le dernier terme de l'hamiltonien 4.24 tient compte d'une variation quadratique de l'énergie des niveaux excitoniques sous l'effet du champ magnétique. Ce terme quadratique avec le champ correspond au coefficient diamagnétique qu'on retrouve habituellement dans les solides. Le terme diamagnétique produit une variation positive sur l'énergie, quadratique avec le champ magnétique appliqué [4]. De plus, celui-ci se calcule sans inclure le spin, ce qui explique pourquoi il est constant et identique pour chaque niveau excitonique. Ce terme est inclus dans notre modèle de dyade puisqu'il est habituellement observé pour différentes nanostructures [6, 64, 65]. Suivant la même approche présentée par Zhao et Monemar [73], seul le premier terme quadratique est considéré dans notre hamiltonien (les termes quadratiques supplémentaires ont été mis à zéro dans leur analyse). De cette façon, on limite le nombre de paramètres nécessaires. Finalement, le paramètre γ (appelé coefficient diamagnétique) nous donne une information importante concernant la localisation des particules dans l'espace. L'expression du coefficient diamagnétique peut être donnée pour deux particules confinées sans interaction coulombienne, est [65] :

$$\gamma = \frac{e^2}{8} \left(\frac{\langle r_e^2 \rangle}{m_e} + \frac{\langle r_h^2 \rangle}{m_h} \right) = \gamma_e + \gamma_h, \quad (4.25)$$

où m_e et m_h sont les masses effectives de l'électron et du trou tandis que $\langle r_e^2 \rangle^{1/2}$ et $\langle r_h^2 \rangle^{1/2}$ correspondent aux rayons moyens de localisation pour ces deux particules. Bien qu'on sait que l'interaction coulombienne est nécessaire lors de la création d'un exciton lié à la dyade, cette approximation est justifiée du fait qu'il a été observé qu'en régime de fort confinement, l'énergie des particules libres devrait dominer par rapport à l'énergie coulombienne [57]. De plus, on considère que le rayon de la fonction d'onde du trou correspond à celui d'un trou lié à un accepteur par interaction coulombienne dont le potentiel est centré sur la position de l'électron [40]. Selon cette approximation, le coefficient diamagnétique pour un exciton localisé s'exprime comme la somme du coefficient diamagnétique de l'électron et du trou.

4.3.3 Analyse de la magnétophotoluminescence

On obtient le coefficient diamagnétique en notant que le déplacement moyen de l'effet Zeeman est nul. En effet, on sait que dans le cas simplifié d'un électron sous champ magnétique, la levée de dégénérescence crée deux états dont la variation sous champ magnétique est égale et opposée. Ceci fait en sorte que la moyenne des déplacements de ces deux états est nulle sous l'effet du champ. Pour un exciton localisé sur la dyade, on a quatre états ayant chacun un

moment angulaire total qui leur est propre. On trouve alors le coefficient en faisant la moyenne de leurs déplacements, annulant l'effet des termes Zeeman linéaires. Le tout est confirmé en calculant la moyenne des déplacements des transitions excitoniques $\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (E_i(B) - E_i(0))$ qui est présenté à la figure 4.14. Cette variation est clairement quadratique, ce qui indique la présence d'un décalage diamagnétique. En faisant une régression quadratique des données de la figure 4.14, on trouve un coefficient diamagnétique de $\gamma = 1.99 \pm 0.06 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. On utilise cette valeur, conjointement avec l'équation 4.25, pour déterminer le niveau de localisation de l'exciton lié à la dyade. Pour commencer, la masse effective moyenne pour un trou dans le GaAs est de $m_h = 0.2m_0$, ce qui correspond à un rayon de 3.4 nm pour un trou lié à un électron de masse $m_e \rightarrow \infty$. Ces deux valeurs donne un décalage diamagnétique pour le trou de $\gamma_h = 1.27 \mu\text{eV}/\text{T}^2$, donc un décalage de $\gamma_e = 0.72 \mu\text{eV}/\text{T}^2$ pour l'électron [40]. Ensuite, en utilisant $m_e = 0.08m_0$ pour la masse effective de l'électron, on trouve un rayon de 16.2 Å. D'après ce calcul, on obtient un électron plus localisé que le trou, ce qui est conforme avec le modèle HTL qui a été présenté au chapitre 2. De plus, il a été calculé par Kent et Zunger [29] que la largeur à mi-hauteur d'un électron localisé sur un atome d'azote dans le GaAs était de 6 Å. Donc, en considérant que notre structure est deux fois plus grande, la valeur obtenue par le décalage diamagnétique est cohérente.

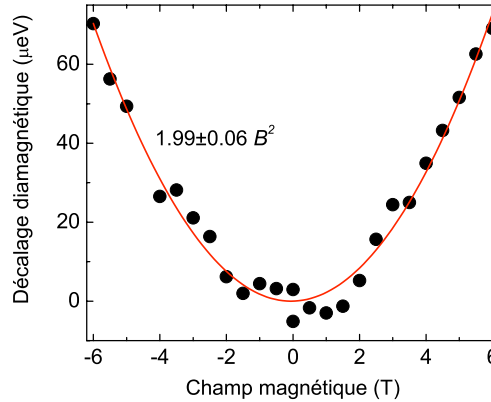


FIGURE 4.14 Décalage diamagnétique calculé en faisant la moyenne des quatre transitions de la dyade D_1 sous champ magnétique. La ligne rouge représente une régression quadratique nous permettant de trouver le coefficient diamagnétique.

Les résultats obtenus à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24 sont superposés aux données sous champ magnétique à la figure 4.15. Les paramètres à champ nul sont les mêmes que ceux présentés à la section 4.2.3 et le décalage diamagnétique est celui déterminé à la figure 4.14, soit de $\gamma = 1.99 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. Les lignes blanches et noires indiquent les transitions permises

et interdites respectivement alors qu'un trait blanc pointillé indique une transition permise selon une polarisation orthogonale. On remarque que le modèle permet de bien représenter les données expérimentales. On retrouve quatre transitions permises et polarisées sans aucune levée de dégénérescence supplémentaire. La meilleure régression a été obtenue en minimisant l'écart en énergie des quatre transitions permises avec celles calculées pour chaque valeur de champ magnétique en suivant l'équation suivante :

$$\Delta E = \sqrt{\sum_{i=1}^4 \sum_{B=-6}^6 [E_i^m(B) - E_i^c(B)]^2}. \quad (4.26)$$

Une valeur minimale de $\Delta E = 108 \mu\text{eV}$ a été obtenu en utilisant les paramètres suivant :

$$g_e = 0.82, \quad K = -0.42, \quad L = 0.1. \quad (4.27)$$

Cependant, il a été constaté qu'il était possible d'avoir une assez bonne correspondance pour différentes combinaisons de ces trois paramètres. En fixant comme critère un écart maximal de 10% de la valeur de ΔE minimal soit $\Delta E \leq 119 \mu\text{eV}$, on trouve encore une fois un intervalle de valeurs acceptables pour chacun des paramètres :

$$g_e \in [0, 0.94], \quad (4.28)$$

$$K \in [-0.6, -0.4], \quad (4.29)$$

$$L \in [-0.02, 0.18]. \quad (4.30)$$

On sait que dans le GaAs, un électron libre possède un facteur g de -0.44 alors qu'il a une valeur de 2 lorsqu'il est parfaitement localisé [67]. Par contre, le lien direct entre la valeur de ce facteur et du niveau de localisation est beaucoup moins évident que pour le décalage diamagnétique. Vu le grand intervalle pour g_e , il est difficile d'en déduire son niveau de localisation avec ce paramètre. Par la suite, on constate que l'intervalle pour K est compris dans l'incertitude d'une valeur étant au quart de celles trouvées dans la littérature pour un trou délocalisé dans le GaAs [47, 68]. Les valeurs pour les paramètres du trou confirment la supposition faite plus haut mentionnant que la partie isotrope devrait être plus importante.

Il n'a pas été possible d'obtenir une bonne régression en prenant comme valeur de K celle trouvée dans la littérature pour un trou délocalisé, soit de $K = -2.2$ (le paramètre utilisé dans ces références est $\kappa = -2K$ pour avoir une égalité de l'hamiltonien [14, 47, 68]). Cette différence indique que le niveau de localisation du trou doit être plus grand que dans le GaAs du fait qu'un facteur g plus grand pour une même particule indique une plus forte localisation. Toutefois, comme plusieurs valeurs de paramètres semblent converger vers un bon résultat, il est difficile de justifier d'utiliser l'incertitude sur κ pour borner K comme il a été fait pour la relation 4.29.

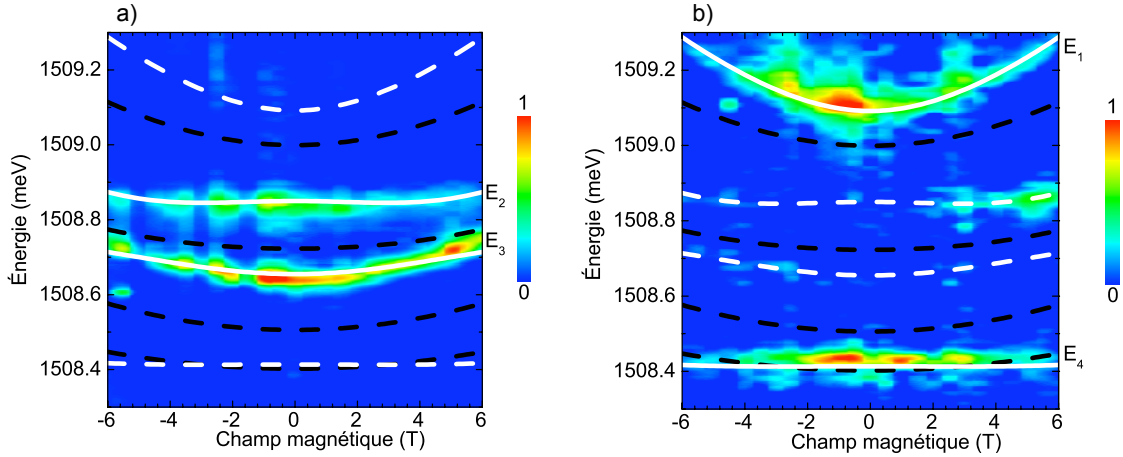


FIGURE 4.15 Magnétophotoluminescence de la dyade d'azote D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation a) de 90° et b) de 0° . Sur chacune des figures, les lignes indiquent le résultat du calcul obtenu à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24. Les traits noirs pointillés indiquent les transitions interdites, les traits blancs pour les transitions permises et en pointillé blanc pour les transitions permises selon la polarisation orthogonale.

Par la suite, on regarde la convergence du modèle en n'imposant aucune restriction sur la plage du paramètre K . On constate que le nouvel intervalle pour K est beaucoup plus grand et qu'il comprend celui indiqué à la relation 4.29. La même chose se produit dans le cas du paramètre L . Il s'avère donc difficile de conclure sur la valeur de ces deux paramètres. Toutefois, malgré les intervalles relativement grands des paramètres du trou, on trouve que son facteur g (noté g_h) semble converger vers un intervalle plus petit. Nous verrons plus loin qu'on trouve le facteur g du trou en faisant la somme $g_h = K + 9/4L$ qui s'obtient en ne considérant que les trous lourds dans le modèle (voir section 5.1.2). En reprenant le calcul, mais cette fois en ayant comme seule restriction que la valeur absolue du paramètre L doit être plus petite que K , on trace l'erreur en fonction des facteurs g_e et g_h comme le montre la figure 4.16. La plage d'erreur choisie pour cette figure est limitée à 30% de la valeur minimale,

ce qui permet de voir la délimitation d'une région principale ou l'erreur est inférieure à $119 \mu\text{eV}$ (région bleue). On déduit à partir de cette région un intervalle de validité pour ces deux paramètres soit :

$$g_e \in [0.18, 0.85], \quad (4.31)$$

$$g_h \in [-0.45, -0.17]. \quad (4.32)$$

Le nouvel intervalle trouvé pour le facteur g_e est sensiblement le même que celui obtenu précédemment alors qu'on trouve un facteur g_h qui est principalement déterminé par une valeur négative du paramètre K . En plus de la première région d'erreur minimale dans la figure 4.16, on constate qu'il y a deux autres régions plus petites pour lesquelles l'erreur semble diminuer en fonction de ces deux paramètres. En analysant plus en détail l'erreur obtenue dans ces régions, on retrouve des combinaisons de paramètres minimisant l'erreur comme dans la première région indiquée aux équations 4.31 et 4.32. La région supérieure ne peut être expliquée par un simple changement de signe de g_h du fait qu'elle n'est pas symétrique par rapport à zéro avec celle du bas. Bien qu'on ne peut exclure ces deux régions supplémentaires, il semble que celles-ci soit moins probables pour déterminer les facteurs g de l'électron et du trou. La principale raison est qu'on obtient des minimums locaux dans chaque cas, mais que l'erreur moyenne de chaque région se trouve plus élevée que celle qui a été choisie. La figure 4.16 va servir de référence pour comparer la convergence de ces deux paramètres pour d'autres dyades comme il sera fait au prochain chapitre. Cependant, il sera question de l'allure générale de cette figure et non des valeurs précises des facteurs g_e et g_h vu que la convergence de ce modèle n'est pas unique.

Le modèle permet de calculer la dépolarisation des niveaux en étudiant l'évolution des forces d'oscillateurs de chaque état en fonction du champ appliqué. La figure 4.17 montre cette évolution pour les quatre états permis, et ce, pour les deux états de polarisation. Pour les états à plus haute énergie (E_1 et E_2), le calcul prédit une dépolarisation d'environ 20% pour un champ de ± 6 T. Pour l'état E_3 , on devrait observer une dépolarisation presque totale lorsqu'on atteint ± 6 T. Finalement, l'état E_4 qui est majoritairement polarisé selon 0° à champ nul voit son état de polarisation changer vers un état plus intense selon 90° . En comparant ces résultats avec la figure 4.13, on comprend encore une fois que le calcul de forces d'oscillateurs n'est pas adéquat pour traiter de la variation en intensité et en polarisation des états excitoniques sous champ magnétique. Toutefois, ce calcul confirme que le nombre J demeure un

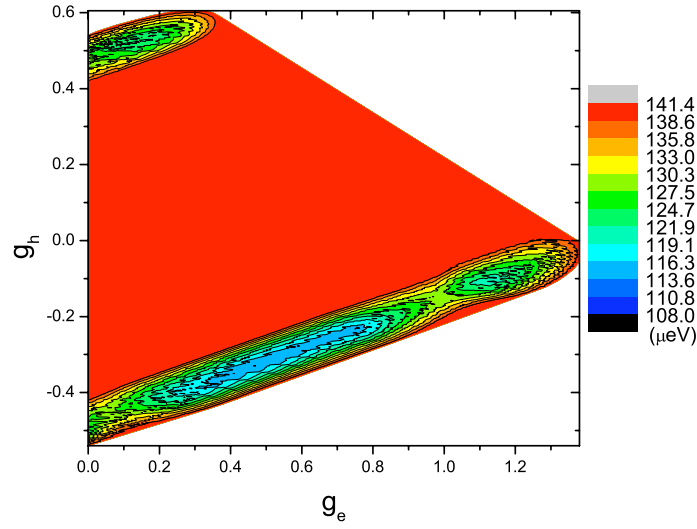


FIGURE 4.16 ΔE en fonction des facteurs g pour l'électron et le trou, g_e et g_h pour la dyade D_1 .

bon nombre quantique puisqu'il prédit les bons états qui sont observables indépendamment de la polarisation. L'émission d'un photon par la recombinaison d'un exciton sous champ magnétique et par excitation non résonante est donc beaucoup plus complexe que ce qu'un simple calcul de probabilité de transition peut prédire. C'est aussi pourquoi notre modèle ne peut expliquer la diminution de l'intensité avec l'augmentation du champ magnétique appliqué.

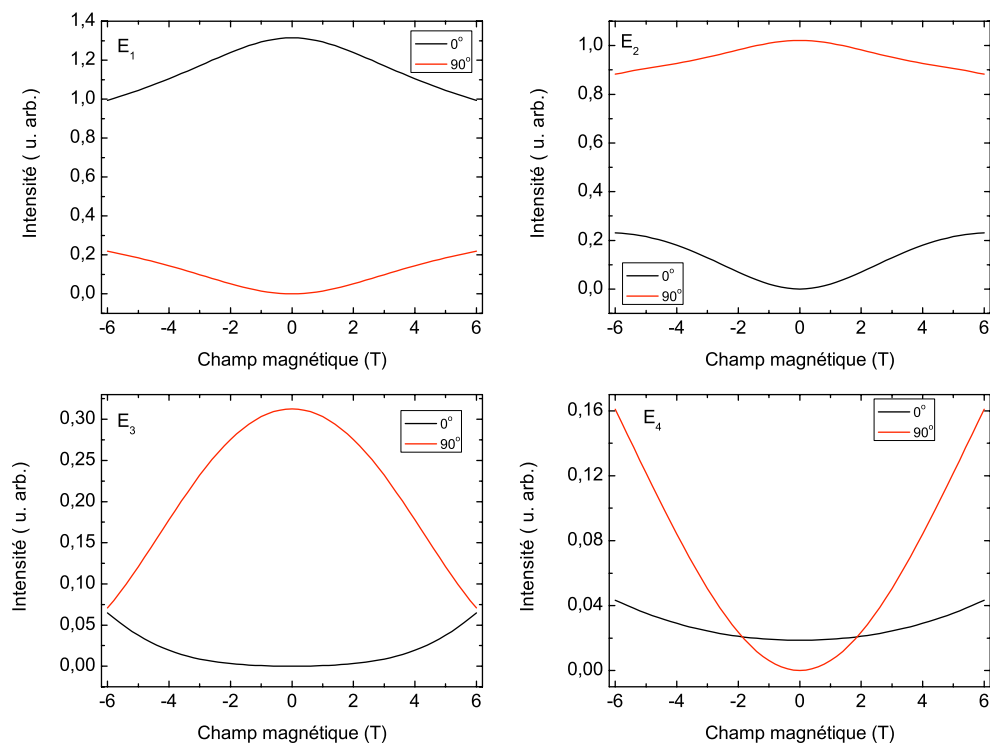


FIGURE 4.17 Force d'oscillateur en fonction du champ magnétique pour les quatre transitions E_1 - E_4 de la dyade D_1 .

Chapitre 5

Photoluminescence de dyades d'azote uniques. II. Dyades perturbées dans le plan

Au chapitre précédent, il a été question de deux types de dyades, une orientée selon [110] (dans le plan), une autre orientée selon [101] (hors plan). Les observations faites ont montré une bonne correspondance avec le modèle choisi, établissant le comportement des niveaux excitoniques d'une dyade d'azote lors de mesures de photoluminescence et de magnéto-photoluminescence. Toutefois, parmi les nombreuses différentes dyades observées, un certain nombre d'entre elles ont présenté des caractéristiques relativement différentes des deux premiers types étudiés. Puisque celles-ci n'ont jamais été répertoriées dans la littérature, leur caractérisation fait l'objet de ce chapitre. En premier lieu, on traitera d'un type de dyade où, au lieu d'avoir quatre états excitoniques observables comme ce fut le cas au chapitre précédent, seulement deux sont observés. Une fois que les mesures de photoluminescence et de magnétophotoluminescence seront présentées, trois hypothèses possibles seront présentées et analysées : l'observation des niveaux excitoniques à plus haute énergie, l'observation des niveaux à plus basse énergie et finalement l'influence de la barrière d' $\text{Al}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{As}$ sur les niveaux excitoniques. Suite à cette analyse, il sera indiqué pourquoi la première hypothèse semble la plus probable.

Ensuite, un second type de dyade perturbé sera étudié. Il s'agit du cas où seulement une raie excitonique est observable sans champ magnétique. Il sera expliqué, comment cette transition peut être attribuée à un exciton chargé en étudiant les caractéristiques particulières de son émission. Pour la première fois, nous démontrons que les impuretés isoélectroniques peuvent capturer des excitons chargés.

5.1 Dyades présentant seulement deux transitions excitoniques

Pour ce premier type de dyade d'azote dont l'état semble perturbé, on débute en décrivant l'émission de celle-ci. En comparant avec la dyade D_1 présentée au chapitre 4, il sera possible de faire ressortir les différences entre celles-ci et ce, avec ou sans champ magnétique. Trois hypothèses expliquant ce comportement seront ensuite présentées et analysées dans le but de déceler celle qui semble la plus probable. Tout au long de ce chapitre, nous allons référer à une dyade dans le plan avec quatre niveaux excitoniques observables comme étant de type D_1 et une dyade dans le plan avec seulement deux niveaux comme étant de type D_3 .

5.1.1 Présentation des résultats avec et sans champ magnétique

Pour commencer, on traite des mesures sans champ magnétique. Un spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_3) est présenté à la figure 5.1 pour deux états de polarisations orthogonaux. On remarque clairement qu'au lieu d'avoir quatre transitions excitoniques comme la dyade D_1 , seulement deux raies sont observées (identifié E_A et E_B) et ce peu importe l'intensité laser et le temps d'intégration utilisé. Ces transitions sont associées à une dyade puisque l'énergie d'émission est seulement à 1 meV de la moyenne des dyades de type D_1 . L'intensité de l'émission est présentée à la figure 5.2 en fonction de l'énergie et de l'angle de polarisation. Celle-ci confirme que les deux états de polarisation sont bien orthogonaux et alignés selon $[110]$ et $[\bar{1}10]$ (angle de polarisation selon 0° et 90° respectivement), confirmant que la symétrie est bien C_{2v} . L'orientation des états observés indiquent que la dyade D_3 est orientée dans le plan perpendiculaire à la direction du faisceau d'excitation, comme la dyade D_1 présentée au chapitre précédent. Il nous est impossible de déterminer la direction absolue de la dyade puisqu'on ne peut pas directement relier les transitions observées aux axes de la dyade sans l'observation des quatre transitions. Il faudra alors utiliser le champ magnétique pour assigner de ces raies à des états excitoniques comme il a été fait pour les dyades du chapitre précédent.

Cependant, avant de passer aux mesures sous champ magnétique, on peut faire une première comparaison avec les dyades dans le plan ayant quatre états excitoniques observables. Pour les dyades de type D_1 , une relation fixe entre la séparation des différents états a été observée (voir figure 4.4). On peut maintenant comparer les états des dyades de type D_1 en découplant les paires d'états $E_{1,2}$ et $E_{3,4}$ pour voir s'il y a une ressemblance avec les deux états de la paire

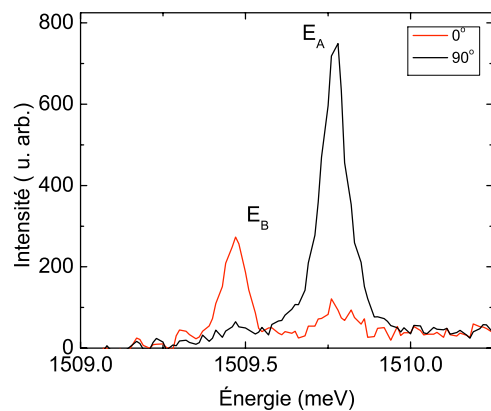


FIGURE 5.1 Spectre de photoluminescence d'une dyade unique (D_3) pour des angles de polarisations de 0° et 90° .

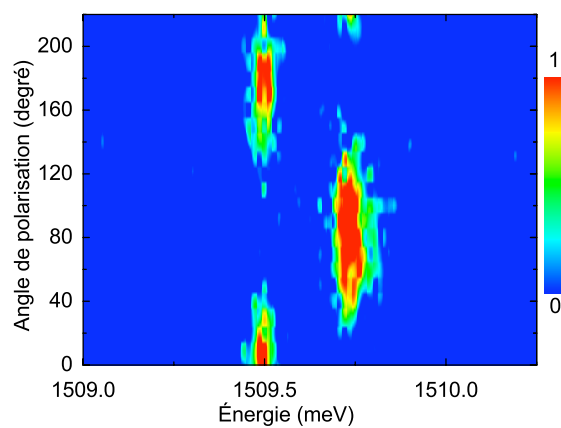


FIGURE 5.2 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique (D_3) en fonction de l'énergie et de la polarisation.

de type D_3 . Pour ce faire, on compare l'énergie moyenne des paires d'états pour les dyades de type D_1 (celles présentées à la figure 4.4) aux dyades de type D_3 dans le plan. Comme il a été mentionné au chapitre précédent, la variation en énergie des différentes dyades est causée par l'environnement propre à chacune d'elles. On remarque premièrement que la moyenne de l'énergie de toutes les transitions des paires de type D_3 est plus élevée que la moyenne de l'ensemble des transitions pour les dyades de type D_1 . De plus, la moyenne des paires de type D_3 est très similaire à la moyenne des transitions $E_{1,2}$ des dyades de type D_1 . Ainsi, l'énergie d'émission suggère que les deux transitions excitoniques de la dyade D_3 correspondent aux deux transitions à plus haute énergie (E_1 et E_2) des dyades D_1 .

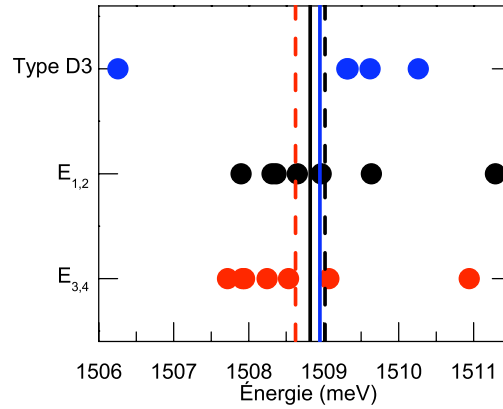


FIGURE 5.3 Énergies moyennes de paires d'états excitoniques de type D_1 ($E_{1,2}$ et $E_{3,4}$) ainsi que celle de type D_3 . Toutes les dyades présentées sont orientées dans le plan. Les points représentent l'énergies moyennes des différentes dyades observées au cours de ces travaux. Les lignes pleines indiquent la moyenne des transitions pour les dyades de type D_1 (noir) et de type D_3 (bleu). Les lignes verticales pointillées montrent la moyenne des paires $E_{1,2}$ et $E_{3,4}$ des dyades de type D_1 .

Par la suite, on regarde la variation de la photoluminescence de la dyade D_3 sous l'effet d'un champ magnétique comme il est présenté à la figure 5.4. Similairement à la dyade D_1 , aucune transition supplémentaire n'apparaît sous champ magnétique du fait que toutes les dégénérescences sont déjà levées. On constate que, pour ces deux transitions, l'énergie des niveaux excitoniques augmente avec le champ. Aussi, on remarque que le niveau de dépolarisation augmente avec le champ magnétique. On peut mieux constater la dépolarisation en comparant le spectre d'émission selon les deux angles de polarisations à une valeur de champ magnétique de 6.5 T comme il est présenté à la figure 5.5. Pour la transition E_A , cet effet est un peu moins présent alors que pour la transition E_B , la dépolarisation est presque

totale lorsque le champ a atteint une valeur de ± 6.5 T.

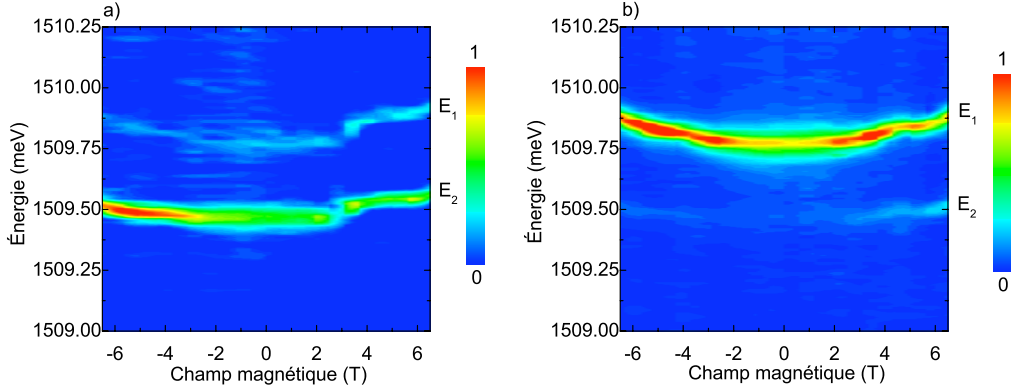


FIGURE 5.4 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_3 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour des polarisations de a) 0° et b) 90° .

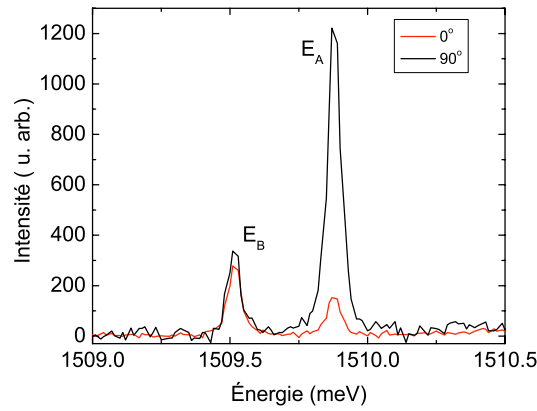


FIGURE 5.5 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_3 pour des angles de polarisations de 0° et 90° sous un champ magnétique de 6.5 T.

Il est possible de faire certaines comparaisons entre la dyade D_3 et ce qui a été observé pour la dyade D_1 . La variation totale en énergie de chaque transition pour ces deux dyades sous champ magnétique est présentée au tableau 5.1. À titre de comparaison, on présente la même variation pour une seconde dyade dans le plan (D_4) où seulement deux niveaux ont été observés. La notation en énergie est la même que celle utilisée à la figure 4.2 pour la dyade D_1 . Puisqu'aucune assignation des niveaux d'énergies n'a été faite à ce moment pour les dyades D_3 et D_4 , on utilise E_A pour indiquer la transition à plus haute énergie et E_B pour celle à plus basse énergie. En regroupant les états par paires $E_{1,2}$ et $E_{3,4}$, on constate que dans

les trois cas, la variation avec le champ magnétique est toujours plus grande pour les niveaux supérieurs E_1 et E_2 . On remarque que la variation des raies $E_{1,2}$ de la dyade D_1 est similaire aux états E_A et E_B de D_3 et D_4 . De plus, on note aucune ressemblance entre la variation des états E_4 et E_B . Ceci indique que la variation en fonction du champ magnétique des transitions E_A et E_B des dyades D_3 et D_4 ressemble davantage à la variation des transitions E_1 et E_2 des dyades de type D_1 . Finalement, on remarque que le niveau de dépolarisation à 6 T est significativement plus élevé dans le cas de la dyade D_3 comparativement à la dyade D_1 . Toutefois, la dépolarisation des niveaux E_1 et E_2 de la dyade D_1 est significativement plus élevé que la dépolarisation des niveaux E_3 et E_4 , indiquant encore une fois que les transitions E_A et E_B ressemblent davantage aux transitions E_1 et E_2 qu'à E_3 et E_4 .

TABLEAU 5.1 Variation de l'énergies (en meV) des différentes raies excitoniques pour la dyade D_1 et les dyades D_3 et D_4 . Ici $\Delta E_i = E_i(6 \text{ T}) - E_i(0 \text{ T})$, l'indice i indique la transition. Pour les dyades à deux raies excitoniques, l'assignation correspond à celui fait à la figure 5.1. * Valeur prise à $B=5.5 \text{ T}$.

Dyade	ΔE_1	ΔE_2	ΔE_3	ΔE_4	ΔE_A	ΔE_B
D_1	0.177	0.020	0.101	0.002	-	-
D_3	-	-	-	-	0.0856	0.0319
D_4	-	-	-	-	0.120*	0.071

5.1.2 Modélisation de la photoluminescence

Les résultats sont analysés en procédant de la façon suivante. Pour commencer, les paramètres de la dyade en champ nul seront déterminés à partir du modèle utilisé au chapitre précédent. Les données sous champ magnétique seront par la suite traitées avec ce même modèle. Dans les deux cas, nous ne considérons que deux des quatre transitions prédites par le modèle. Dans un premier cas, l'analyse sera faite à partir des transitions permises à plus haute énergie suivie du même traitement, mais pour les deux transitions à plus basse énergie. Une explication physique sera donnée pour ces deux premières hypothèses. De plus, l'influence de la barrière sera discutée. Toutefois, il sera possible de réfuter cette dernière hypothèse en se basant sur certaines considérations physiques de l'échantillon. Finalement, une analyse détaillée nous permettra de conclure que la première hypothèse est la plus plausible, c'est-à-dire que les transitions E_A et E_B correspondent aux transitions E_1 et E_2 .

Détermination du champ cristallin et de l'interaction d'échange

Pour trouver les meilleurs paramètres en champ nul, on procède de façon similaire à ce qui a été fait précédemment, c'est-à-dire en minimisant la différence d'énergie entre les transitions mesurées et calculées. Deux choix sont alors possibles si l'on prend en compte la polarisation orthogonale des deux états, soit d'utiliser les transitions à plus haute énergie E_1 et E_2 ou celle à plus basse énergie E_3 et E_4 . L'utilisation d'états croisés par exemple E_1 et E_3 n'est pas envisageable, car l'espacement entre ces états est trop grand, ce qui va donnerait des paramètres incompatibles avec ceux obtenus jusqu'à présent. À ce point-ci de l'analyse, le choix entre ces deux possibilités n'importe peu puisqu'on sait que l'écart entre les états E_1 et E_2 est le même que celui entre E_3 et E_4 selon le modèle utilisé ($R = 1$, voir section 4.2.3). On obtiendrait alors exactement les mêmes paramètres à champ nul pour les deux cas. En assignant les raies de la dyade D_3 aux raies à plus haute énergie de la dyade D_1 et en minimisant $\Delta E = \sqrt{\Delta E_1 + \Delta E_2}$, on trouve les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 0.24 \text{ meV} \\ D &= 0.16 \text{ meV} \\ E &= -0.062 \text{ meV} \end{aligned} \tag{5.1}$$

L'erreur minimale obtenue dans ce cas est de $\Delta E = 3.70 \text{ } \mu\text{eV}$. Encore une fois, les paramètres obtenus sont tous compris à l'intérieur de l'intervalle défini lors de l'analyse de la dyade D_1 présentée aux relations 4.17 à 4.19. Le résultat du calcul est superposé au spectre de la dyade D_3 à la figure 5.6. On remarque la bonne correspondance avec la mesure autant pour la valeur de l'énergie que pour la polarisation des deux états.

Détermination du coefficient diamagnétique

Comme il a été fait pour la dyade D_1 , on commence l'analyse en déterminant le décalage diamagnétique. On procède en faisant la moyenne des écarts des déplacements des deux transitions suivant la même relation utilisée pour la dyade D_1 (voir la section 4.3.3). Bien que la moyenne soit faite seulement sur deux transitions, on trouve encore une fois une variation quadratique, car, qu'on observe deux ou quatre transitions excitoniques, on obtient toujours un décalage Zeeman linéaire nul pour la somme des énergies. De cette variation quadratique,

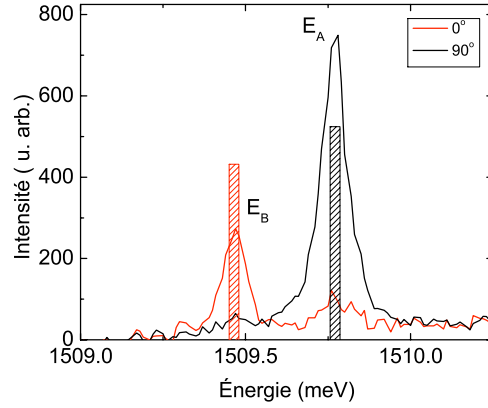


FIGURE 5.6 Spectre de la dyade D_3 pour des angles de polarisations de 0° et 90° sur lequel le calcul obtenu à partir de l'hamiltonien 4.2 est superposé.

on détermine un coefficient diamagnétique pour la dyade D_3 de $\gamma_{D_3} = 1.84 \pm 0.08 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. Cette valeur est très similaire à celle obtenue pour la dyade D_1 qui était de $\gamma_{D_1} = 1.99 \pm 0.06 \mu\text{eV}/\text{T}^2$.

Deux possibilités sont envisageables pour déterminer les paramètres de la dyade D_3 sous l'effet d'un champ magnétique, soit d'utiliser les transitions à plus haute énergie E_1 et E_2 (cas #1) ou celle à plus basse énergie E_3 et E_4 (cas #2). Les prochains paragraphes expliquent pourquoi le cas #1 est celui qui nous permet de conclure sur la provenance de ces transitions.

Hypothèse retenue : Observation des états à plus haute énergie

On débute par étudier le cas #1, sur lequel repose notre première hypothèse. Tout d'abord, on constate qu'il est aisé de faire correspondre ces deux transitions avec celles mesurées. Comme il a été observé pour la dyade D_1 , la plage possible pour les paramètres K et L semble assez large tandis que celle pour g_h l'est moins. La figure 5.7 présente la variation de l'erreur du calcul en fonction des facteurs g_e et g_h . En comparant cette figure avec celle obtenue pour la dyade D_1 (figure 4.16) on constate que l'allure générale est similaire. Deux régions où l'erreur semble être inférieure à 30 % sont présentes, une pour un g_h inférieur à zéro et l'autre pour un g_h supérieur à zéro. Par contre, on trouve une région où l'erreur est minimale (en bleu) autant pour g_h positif et négatif. De plus, ces valeurs sont en général comprises à l'intérieur des deux bandes de validité obtenues pour la dyade D_1 . On peut expliquer cette augmentation de la

plage de validité par le nombre limité de données pour le même nombre de paramètres. Il est donc difficile de conclure sur la plage de valeurs pour ce calcul puisqu'on se trouve dans une situation de surparamétrisation.

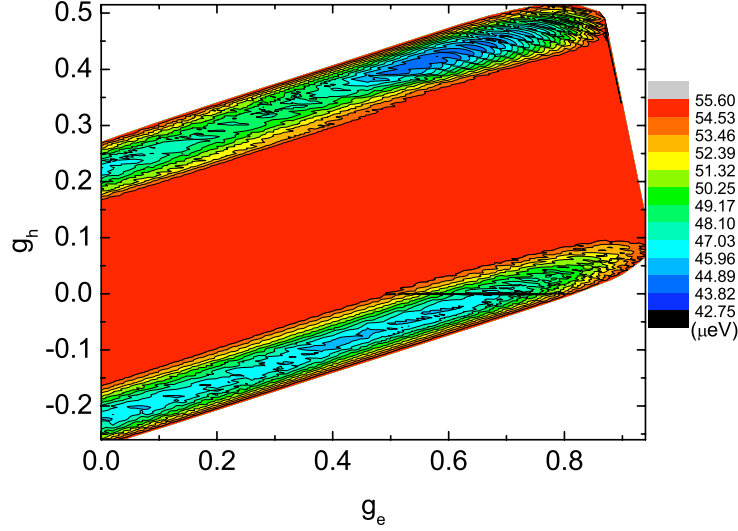


FIGURE 5.7 ΔE en fonction des facteurs g de l'électron et du trou pour la dyade D_3 en considérant que les transitions de la dyade correspondent aux deux états à haute énergie (cas #1).

La figure 5.8 présente les résultats sous champ magnétique obtenus avec les paramètres associés à l'erreur minimale de $\Delta E = 46.7 \mu\text{eV}$:

$$g_e = 0.46, \quad K = -0.68, \quad L = 0.27. \quad (5.2)$$

Sur cette figure, les points rouges et noirs indiquent la position de la raie excitonique polarisée selon 0° et 90° . Les huit lignes indiquent les états excitoniques calculés. Bien que la comparaison ne s'effectue que sur une petite fraction des données, on remarque que les résultats sont excellents. De plus, en comparant avec le calcul obtenu pour la dyade D_1 (voir figure 4.15), on remarque un comportement très similaire.

On tente ensuite d'expliquer l'hypothèse 1 selon laquelle ces deux transitions correspondent aux transitions E_1 et E_2 des dyades de type D_1 . Le premier argument supportant cette identification est la position des états excitoniques en champ nul comme il a été montré à la

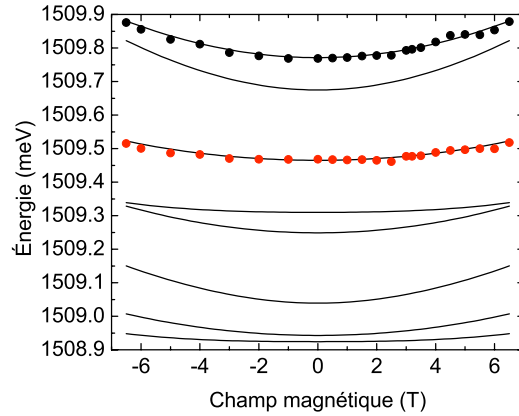


FIGURE 5.8 Énergie en fonction du champ magnétique pour la dyade D_3 . Les points représentent les deux raies excitoniques mesurées et la couleur indique la polarisation. Les huit lignes représentent le calcul fait à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24 en faisant la régression sur les états à plus haute énergie (cas #1).

figure 5.3. On voit clairement d'après ce graphique que la moyenne en énergie des raies des dyades de type D_3 est supérieure à la moyenne des quatre transitions des dyades de type D_1 et seulement légèrement inférieure à la moyenne des transitions à plus haute énergie. Ainsi, statistiquement, l'énergie des dyades de type D_3 se rapproche beaucoup plus des transitions supérieures.

Un second argument provient des forces d'oscillateurs en champ nul. La probabilité de transition de chacun des états excitoniques selon les axes de la dyade D_3 est présenté au tableau 5.2 (les états observables sont selon x et y). Bien qu'il ait été mentionné qu'on ne pouvait relier directement ce calcul aux mesures de photoluminescence, on note qu'il y a toutefois une certaine correspondance entre les valeurs relatives et les états observés. On remarque qu'avec les paramètres en champ nul utilisés pour la dyade D_1 , plus l'énergie des états diminue, plus la probabilité de transition diminue. Ceci nous indique qu'on pourrait interpréter une dyade de type D_3 comme une dyade dans le plan dont les deux états à plus faible énergie n'auraient pas une probabilité assez grande pour ressortir du bruit et être observés. Ces deux arguments semblent tendre vers l'hypothèse que seuls les états E_1 et E_2 sont observable pour une dyade de type D_3 .

Ensuite, la variation sous champ observée pour la dyade D_3 s'apparente à celle observée pour les transitions à plus haute énergie de la dyade D_1 . De plus, bien que les intervalles trouvés pour les facteurs g soient légèrement différents, la forme de la convergence est la même pour ces

deux dyades. Le tout laisse donc supposer que le décalage diamagnétique est plus important que la variation linéaire. Il est donc possible qu'une perturbation dans l'environnement de la dyade viennent modifier les états excitoniques des dyades de type D_3 en plus d'influencer la valeur du facteur g . La synthèse de tous ces aspects indique que les états excitoniques de la dyade D_3 proviennent des états à plus haute énergie.

TABLEAU 5.2 Énergie des niveaux excitoniques calculés à partir de l'hamiltonien 4.2 ainsi que leurs forces d'oscillateur relative selon les axes de la dyade (voir figure 4.7). Les paramètres utilisés sont ceux obtenus pour la dyade D_3 en prenant comme référence les branches excitoniques supérieures (relation 5.1).

Énergie (meV)	x	y	z
1509.77	1.31	0	0
1509.67	0	0	1.20
1509.47	0	1.08	0
1509.31	0	0	0
1509.25	0	0.25	0
1509.04	0	0	0.14
1508.94	0.02	0	0
1508.92	0	0	0

Hypothèse alternative 1 : Observation des états à plus basse énergie

Afin de s'assurer que l'hypothèse choisie à la section précédente est bien la plus plausible, on procède à l'étude d'une seconde possibilité : on suppose que les deux états observables sont plutôt associés aux états E_3 et E_4 à plus basse énergie (cas #2). On procède au même calcul fait plus haut, mais en prenant pour la régression les états E_3 et E_4 . Contrairement au cas précédent, on n'obtient aucune similitude avec la dyade D_1 lorsqu'on regarde la variation de l'erreur en fonction des facteurs g (cette figure n'est pas présentée). Il est impossible de déterminer une plage de ces deux paramètres ou même une tendance comme on peut voir sur les figures 4.16 et 5.7. Ceci confirme qu'on se trouve dans une situation de calcul où il y a une surparamétrisation des données. Deux exemples de calcul sont donnés à la figure 5.9 pour des paramètres assez différents. À la figure 5.9 a), on trouve que l'erreur minimale du calcul est de $\Delta E = 47.2 \mu\text{eV}$ en utilisant des paramètres $[g_e; K; L; g_h]$ égaux à $[0.09; 0.72; -0.30; -0.05]$ (le facteur g_h est fixé par K et L et est donné à titre de comparaison). À la figure 5.9 b), l'erreur est 4 % plus grande soit de $\Delta E = 49.1 \mu\text{eV}$ avec les paramètres suivant : $[1.05; -0.48; 0.39; 0.4]$. En comparant ces deux régressions, il est difficile de dire qu'une des séries de paramètres

est vraiment meilleure que l'autre, et ce, malgré le fait qu'il y ait un ordre de grandeur de différence entre les facteurs g_e et g_h de ces deux séries. Par contre, une différence notable est sur l'allure des autres états qui ne sont pas observables. On pourrait croire à première vue que le cas de la figure 5.9b) est moins probable vu la différence de courbure des états qui ne sont pas observables comparativement à ceux calculés pour la dyade D_1 (voir figure 4.15). Toutefois, avec les données recueillies pour cette dyade, il est impossible d'examiner ces états, ce qui nous empêche de conclure à ce point-ci. S'il avait été possible par exemple de faire pivoter l'échantillon pendant la mesure pour avoir accès aux états excitoniques selon l'axe z (les états qu'on observe dans le cas d'une dyade hors plan), il est envisageable de croire que ces cas pourraient être différenciés. Le tout pourrait nous indiquer une restriction supplémentaire sur les paramètres et possiblement trouver une situation où il n'y a pas de surparamétrisation.

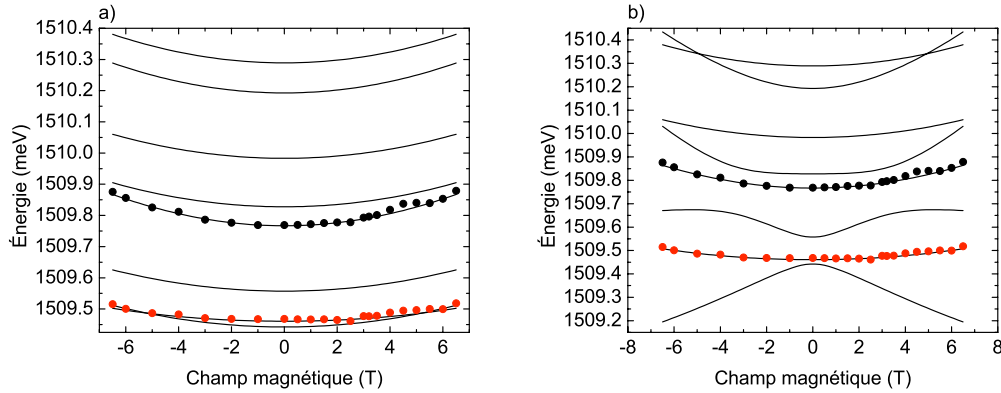


FIGURE 5.9 Photoluminescence en fonction du champ magnétique pour la dyade D_3 . Les points représentent les deux raies excitoniques mesurés, la couleur indique la polarisation. Les huit lignes représentent le calcul fait à partir des hamiltoniens 4.2 et 4.24 en faisant la régression sur les états à plus basse énergie (cas #2). Les paramètres utilisés sont en notation $[g_e; K; L; g_h]$ a) $[0.09; 0.72; -0.30; -0.05]$ b) $[1.05; -0.48; 0.39; 0.4]$.

En se basant sur ces régressions, la première hypothèse alternative expliquerait les observations de la dyade D_3 par une thermalisation des porteurs. Si l'espacement en énergie des deux paires de transitions ($E_{1,2}$ et $E_{3,4}$) est assez grand, il serait énergétiquement favorable à ce qu'il y ait un transfert de populations de ces niveaux vers ceux plus bas. Comme les mesures sont réalisées à basse température, le système ne pourrait donner assez d'énergie aux niveaux excitoniques pour faire le transfert inverse, donc il serait impossible d'observer les états à plus haute énergie. Pour tenter de vérifier cette hypothèse, des mesures ont été faites en fonction de la température et de la puissance d'excitation pour la dyade D_4 à deux niveaux

observables (présenté au tableau 5.1). La variation de la puissance d'excitation est seulement pour s'assurer qu'on crée assez de porteurs pour bien peupler tous les niveaux. À mesure que la température augmente, aucune raie supplémentaire n'a été observée. La température maximale atteinte étant de 20 K, car le bruit thermique devient trop important à plus haute température. En principe, l'énergie thermique apportée à 20 K devrait être suffisante pour faire un transfert vers un niveau plus élevé ($k_B T = 1.72$ meV alors que l'espacement total entre les quatre transitions est habituellement d'un meV). Finalement, considérant les problèmes de convergence du modèle sous champ magnétique en plus des mesures en fonction de la température, cette hypothèse semble beaucoup moins probable que la première et est donc rejetée.

Hypothèse alternative 2 : Influence de la barrière

Une troisième hypothèse a été considérée pour l'explication de dyade de type D₃, soit l'influence de la barrière d'Al_{0.25}Ga_{0.75}As sur les états excitoniques de la dyade. Comme cette piste s'est avérée infructueuse, on résume ici seulement les grandes lignes de la démarche. Si on retourne à la figure 4.1, on voit que la couche dopée est située entre deux barrières. Puisque les dyades d'azote sont situées de façon aléatoire dans cette couche, un certain nombre d'entre elles devraient être plus proches de la barrière. De plus, on sait que la fonction d'onde d'un trou léger est plus étendue que celle d'un trou lourd. Donc le trou léger a de grandes chances de toucher la barrière et d'être poussé à plus haute énergie, car la barrière est répulsive autant pour l'électron que pour le trou. Cette hypothèse suggère alors d'utiliser un modèle ne considérant que les trous lourds, ce qui est similaire au traitement fait pour les boîtes quantiques. Pour un modèle ne considérant que les trous lourds, la démarche est identique à celle présentée au chapitre 4. Au lieu d'avoir des matrices J de dimensions 4×4 on utilise des matrices de Pauli, mais de spin $3/2$. L'hamiltonien se voit modifié puisque dans ce cas, les matrices J_i^2 sont toutes nulles donc il n'y a aucun champ cristallin (voir l'hamiltonien 4.5). Avec ce modèle, il est possible d'avoir une bonne correspondance sur les données expérimentales, les erreurs étant comparables au modèle trous lourds et trous légers. Par contre, aucune convergence des paramètres sous champ magnétique n'a été obtenue, ceux-ci étaient toujours limités par les valeurs limites introduites dans le calcul. Bien que ce modèle fonctionne, il n'est pas possible de conclure sur aucun des paramètres donc difficile de le relier à une caractéristique physique de la dyade.

En plus du problème de convergence, on peut rejeter ce modèle en se basant sur certaines considérations physiques. Tout d'abord, lors de l'analyse de la dyade D₁ sous l'effet d'un

champ magnétique, le rayon du trou a été estimé à 3.4 nm. Comme il y a une couche de GaAs non dopé de 5 nm entre la couche dopée et la barrière, une très faible fraction de la fonction d'onde du trou serait en contact avec la barrière donc il serait étonnant qu'elle crée des états seulement trous lourds. De plus, le comportement de la dyade D_3 sous l'effet d'un champ magnétique est pratiquement le même que celui de la dyade D_1 comme il a été indiqué au tableau 5.1. Dans le cas où le trou lié à la dyade est seulement lourd, on s'attendrait à ce que sa fonction d'onde soit plus comprimée que dans le cas d'un mélange trous lourds trous légers. Ceci implique que le coefficient du décalage diamagnétique devrait être plus petit (voir équation 4.25). Or, le décalage obtenu est sensiblement le même que la dyade D_1 . Il serait donc étonnant qu'une variation sous champ magnétique soit pratiquement la même tandis que la nature du trou impliqué ne le soit pas.

Conclusion

Pour terminer la première section de ce chapitre, on retourne sur les principales raisons qui ont mené à l'assignation des états excitoniques aux états à plus haute énergie d'une dyade de type D_1 . Tout d'abord, le fait d'obtenir des paramètres similaires pour l'interaction d'échange, le champ cristallin ainsi que le décalage diamagnétique confirme qu'il s'agit bien d'une dyade d'azote de symétrie C_{2v} . Ensuite, on trouve que la moyenne en énergie des dyades de type D_3 est proche de celle des états à plus haute énergie en plus d'avoir une variation sous champ qui est très semblable. Bien que la convergence des facteurs g ait la même allure que ceux de la dyade D_1 , on note une différence dans leur plage de validité pouvant s'expliquer par un environnement qui est plus perturbé pour la dyade D_3 . Finalement, les forces d'oscillateurs calculées sont toujours supérieures pour les transitions à plus haute énergie, ce qui laisse supposer que les transitions plus faibles n'auraient pas une probabilité d'émission qui soit assez grande pour sortir du bruit de la mesure. Bien qu'aucune de ces observations n'indique que l'hypothèse choisie est assurément la seule possible, c'est l'ensemble de l'analyse qui suggère que cette assignation est juste. Toutefois, il est impossible avec les mesures prises de savoir ce qui cause la suppression des états à plus basse énergie. Une perturbation créée par l'environnement de la dyade pourrait causer cet effet, malgré qu'on ne puisse en déterminer exactement la provenance.

5.2 États excitoniques chargés

Pour la dernière section de ce chapitre, il sera question d'un second type d'émission qui se distingue des observations présentées jusqu'à maintenant pour une dyade dans le plan de type D_1 (chapitre 4). Comparativement aux dyades présentées jusqu'à présent, le comportement de ces dyades est remarquable. Nous verrons tout au long de cette section l'analyse qui a permis de conclure que ce type d'émission était caractéristique d'un état d'exciton chargé.

Dans un premier temps, une description des différents résultats de photoluminescence avec et sans champ magnétique sera faite dans le but de montrer les différences avec les dyades précédentes. Ceci permettra de faire ressortir les nombreuses similitudes entre les boîtes quantiques et les dyades étudiées dans ces travaux. Ensuite, les caractéristiques générales d'un exciton chargé dans une boîte quantique seront présentées. Finalement, il sera montré comment l'émission de ces dyades est associée à un exciton chargé en les comparant avec les excitons chargés de boîtes quantiques.

5.2.1 Présentation des résultats avec et sans champ magnétique

Dans cette section, on présente les résultats observés pour deux dyades dont le comportement à champ nul est assez similaire. On débute en retournant sur le spectre d'émission de la dyade dans le plan D_1 , mais étudié sur une plus grande plage en énergie comme le montre la figure 5.10. En plus des quatre transitions E_i qui ont été étudiées précédemment, on trouve une autre transition à environ 2 meV à plus basse énergie identifiée E^* . Comme il sera démontré, cette raie est assignée à un exciton chargé. Pour éviter toute confusion avec les transitions neutres de la dyade D_1 , on utilise la notation D_1^* pour traiter des états chargés de cette dyade. En étudiant la position en énergie de cette transition, on constate un faible décalage pour les deux états de polarisation. Toutefois, comme celui-ci est du même ordre de grandeur que l'incertitude sur la position, on considère qu'il n'y a pas de déviation et que cette transition est dépolarisée. De plus, on peut voir une seconde transition à une énergie légèrement inférieure à la transition E^* . Encore une fois, il est difficile d'avoir une grande précision sur la position en énergie, mais il s'agit bien d'une transition réelle.

La polarisation des différentes raies excitoniques est présentée à la figure 5.11. Cette carte à été corrigée pour tenir compte de la réponse en polarisation du microscope (voir la section 3.2) du fait qu'on observe une transition dépolarisée. Comme on peut voir, l'état E^* est

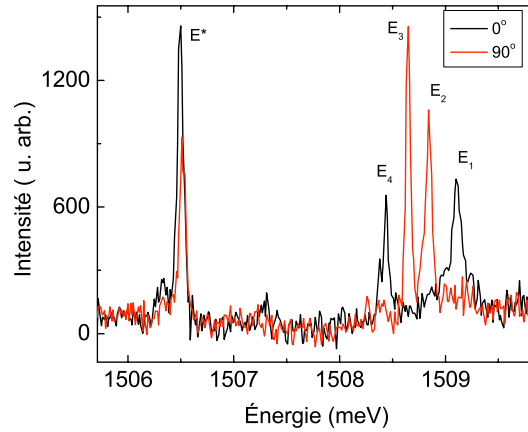


FIGURE 5.10 Spectre de photoluminescence de dyade d'azote pour des angles de polarisations de 0° et 90° . E^* indique la position de l'exciton chargé

dépolarisée comparativement aux autres transitions, ayant une variation d'au plus 15 % de son intensité. Puisqu'on observe une même variation en intensité pour les états E^* et E_i en déplaçant le laser d'excitation, cette transition est donc associée à la même dyade. Bien que la transition E^* soit dépolarisée, aucune mesure selon des états de polarisation circulaire n'a été effectuée, sa découverte ayant été faite seulement lors de l'analyse des données.

On passe ensuite à la variation de cette transition sous l'effet d'un champ magnétique comme il est présenté à la figure 5.12, les deux états de polarisation étant séparés pour plus de clarté. Tout d'abord, on constate que plusieurs états supplémentaires font leur apparition avec l'augmentation du champ magnétique. La raie E^* dépolarisé en champ nul se divise en deux, E_1^* et E_2^* ayant un comportement qui est symétrique l'un par rapport à l'autre avec le champ magnétique. En plus de cette première levée de dégénérescence, on voit l'apparition de deux autres états supplémentaires E_3^* et E_4^* , se trouvant à plus basse énergie. Pour plus de clarté, la position en énergie des différentes transitions extraite est présentée dans les figures 5.12 c) et 5.12 d), les lignes servant simplement de guides visuels. Encore une fois, on remarque un comportement symétrique de ces transitions sous champ. Cette observation suggère que les transitions symétriques proviennent d'états de spin opposé. Finalement, un fait intéressant est qu'il semble y avoir un anticroisement entre les transitions E_1^* et E_3^* pour un champ positif et E_2^* et E_4^* pour un champ négatif. Le fait d'observer un anticroisement démontre sans ambiguïté que ces transitions partagent la même origine [5].

Plusieurs excitons chargés ont été observés. La figure 5.13 présente l'émission d'une seconde

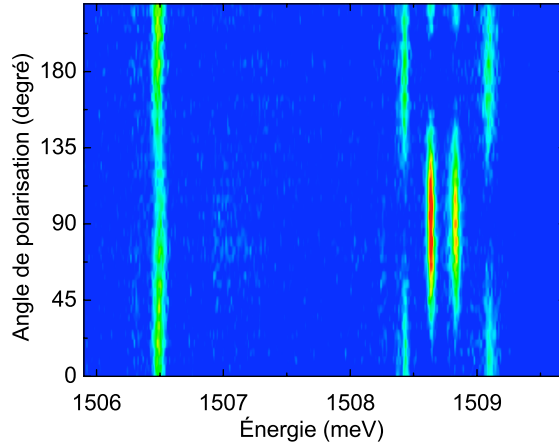


FIGURE 5.11 Photoluminescence de la dyades d'azote D_1 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$.

dyade selon deux angles de polarisations. Premièrement, on remarque plusieurs raies excitoniques dans la région habituelle d'émission, soit vers 1508.6 meV. Toutefois, la structure observée n'est pas conforme à ce qu'on s'attend d'une dyade unique autant pour le nombre de raies présentes que pour les polarisations, suggérant qu'il y a plusieurs dyades émettant simultanément dans le même volume de détection. Deuxièmement, on observe une autre raie qui se trouve à environ 4 meV à plus basse énergie que les raies excitoniques. Celle-ci est beaucoup plus intense que les raies excitoniques et apparaît dépolarisée.

La figure 5.14 présente une carte en polarisation des différentes raies excitoniques observées à la figure 5.13. En analysant ces raies d'émission dans la région correspondant à l'exciton neutre (1508.6 meV), il est impossible de déterminer l'orientation de la dyade puisque les différentes transitions ont des polarisations qui ne sont pas orthogonales. Ceci permet de conclure que plusieurs dyades sont présentes dans ce spectre. La seule façon d'être certain du nombre de dyades observées par un spectre de photoluminescence est dans le cas où une seule dyade est présente puisqu'on retrouve le bon nombre de transition uniquement dans ce cas. Ainsi, il est impossible de déterminer précisément les états excitoniques de la dyade dans son état neutre.

On se concentre maintenant sur la raie isolée observée à plus basse énergie et dont l'analyse de la polarisation est présentée à la figure 5.15. Comme cette raie est dépolarisée, la carte a été corrigée pour prendre en compte la réponse en polarisation du microscope. De cette carte, on constate que l'état est largement dépolarisé, mais présente tout de même un maxi-

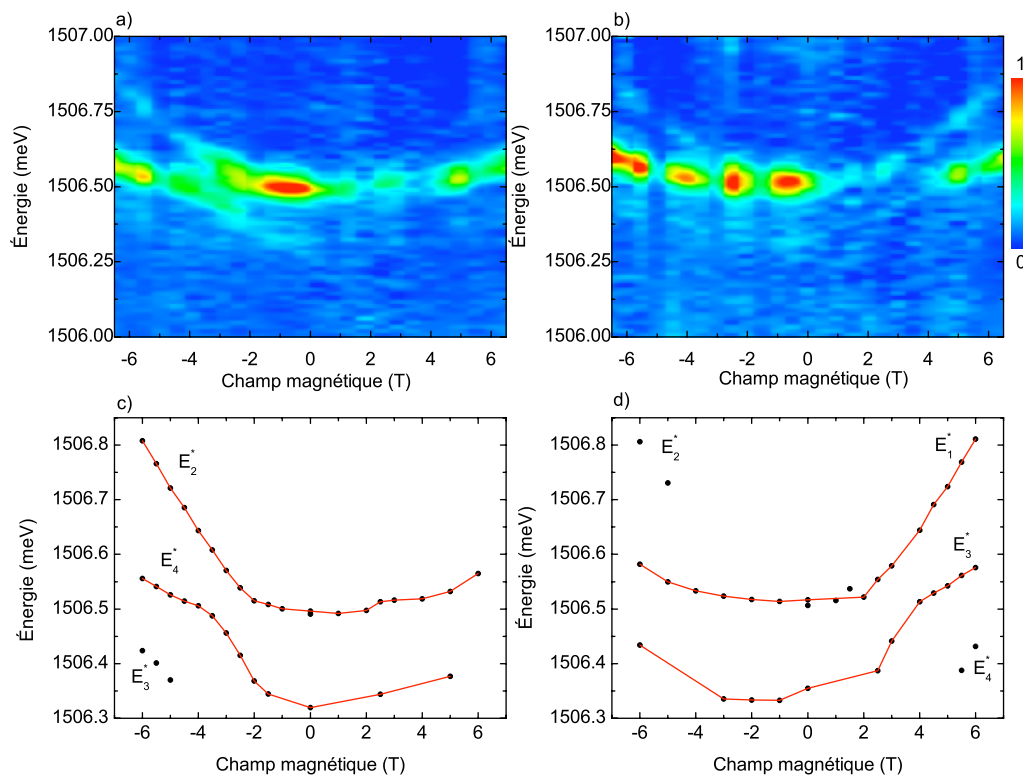


FIGURE 5.12 Photoluminescence de l'état E^* de la dyade D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon a) 0° et b) 90° . Les panneaux c) et d) représentent les données extraites des panneaux supérieurs, les lignes étant simplement des guides visuels.

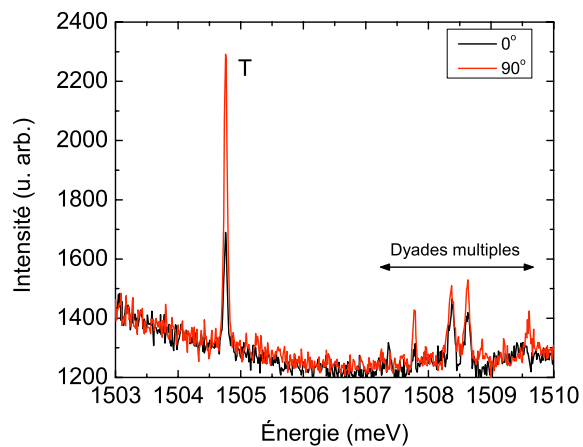


FIGURE 5.13 Spectre de photoluminescence de la dyade d'azote D_5 pour des angles de polarisations de 0° et 90° .

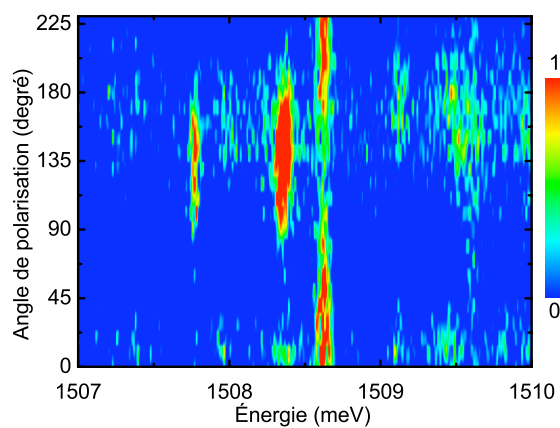


FIGURE 5.14 Photoluminescence de la dyade d'azote D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$.

mum d'intensité à 90° . En comparant cette carte avec les calculs faits précédemment pour déterminer la réponse en polarisation du microscope, on peut reproduire ce comportement en polarisation en sommant deux états linéaires. Comme on n'observe qu'une raie dans cette région et que la largeur est aussi fine que ce qu'on trouve normalement, on peut conclure que cette raie provient d'une dyade unique qu'on nomme D_5 . Dans le cas où il y aurait eu plusieurs dyades émettant dans cette région, à cause de l'élargissement inhomogène, on s'attendrait à ce que la largeur de cette transition soit plus grande que celle des transitions excitoniques habituelles. De plus, la différence en énergie avec la région habituelle n'est pas assez grande pour qu'on puisse l'associer à une dyade X_2 , dont les atomes d'azote aurait une séparation interatomique différente (voir chapitre 2).

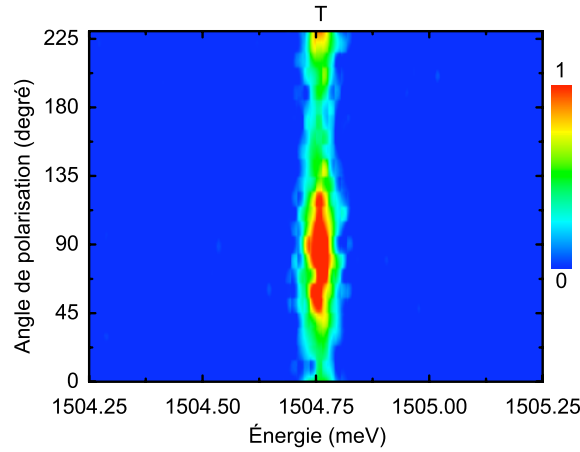


FIGURE 5.15 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/2$.

Considérant la dépolarisation de la transition, on obtient de l'information supplémentaire en faisant une carte en polarisation, mais cette fois en utilisant une lame à retard $\lambda/4$ comme il est présenté à la figure 5.16 où une correction a été faite pour la réponse en polarisation du microscope. Pour plus de simplicité, plutôt que d'indiquer l'angle de rotation de la lame à retard comme il était fait à la section 3.2, on indique directement la polarisation correspondant à un maximum pour un état circulaire droit (σ_+) et celui pour un état de polarisation circulaire gauche (σ_-). En plus de confirmer que l'état est bien dépolarisé, on constate qu'il y a un maximum pour une polarisation σ_+ et σ_- . Ce fait est toutefois prévisible puisqu'un état dégénéré peut s'écrire comme une somme de deux états de spins opposés. Encore une fois, la seule façon de reproduire cette carte avec le calcul par matrice de Jones est en sommant deux états linéaires. Ceci laisse croire que les deux états de polarisation opposée sont orientés selon les axes de la dyade.

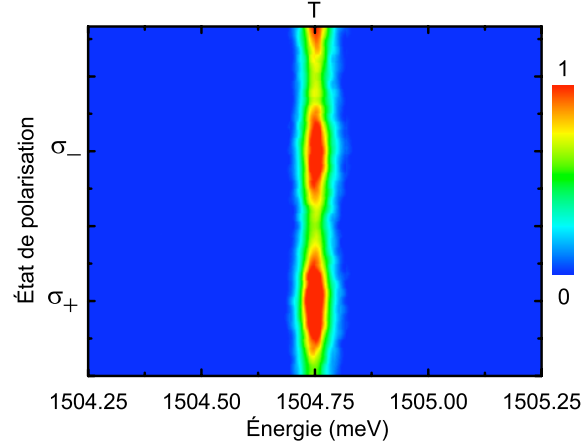


FIGURE 5.16 Photoluminescence de la dyade D_5 en fonction de l'énergie et de la polarisation réalisé avec une lame à retard $\lambda/4$.

Ensuite, on passe à la variation de la photoluminescence de la dyade D_5 sous l'effet d'un champ magnétique. La figure 5.17 représente cette variation pour les deux états de polarisation circulaire. Tout d'abord, on remarque que l'état dégénéré en champ nul se divise en deux transitions avec l'application d'un faible champ. Comme attendu, on constate que l'état ayant un maximum pour la polarisation σ_+ se déplace vers des énergies positives pour un champ positif alors que la variation en énergie est relativement faible pour le champ négatif. De plus, on peut voir que la variation de l'état polarisé selon σ_- a un comportement symétrique à celui de l'état σ_+ avec le champ magnétique. Un autre fait intéressant est qu'on voit l'apparition de deux transitions supplémentaires avec l'augmentation du champ magnétique. Celles-ci ont une variation qui est linéaire et beaucoup plus importante que celle associée aux deux premières transitions. La polarisation des deux branches additionnelles est principalement circulaire malgré une certaine dépolarisation. Le tout semble indiquer que la polarisation de ces deux états est linéaire. Toutefois, il a été difficile de faire une bonne assignation des raies dans la polarisation opposée du à la faible intensité de la dépolarisation.

5.2.2 Analyse de l'exciton chargé

Plusieurs étapes sont nécessaires pour faire l'analyse des résultats présentés ci-haut. L'objectif de cette section est d'arriver à identifier les transitions qui ont été observées. On commence par déterminer le coefficient diamagnétique associé à cette émission, ce qui permettra de trouver la position des quatre transitions de la dyade D_5 . Ensuite, les caractéristiques d'un

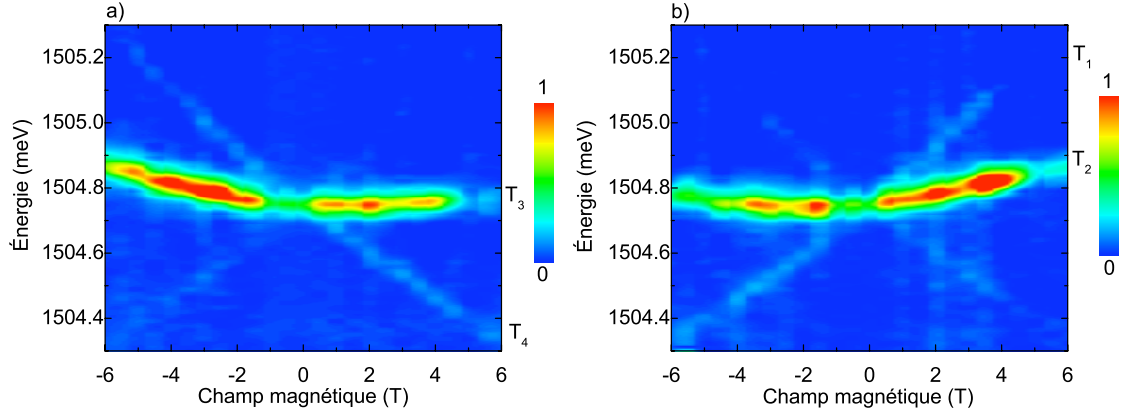


FIGURE 5.17 Photoluminescence de la dyade D_5 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon a) σ_- et b) σ_+ .

exciton chargé seront présentées afin de mieux comprendre l'émission associée à notre dyade. Finalement, l'émission provenant de ces transitions dégénérées sera associée à un exciton chargé en analysant ces différents aspects.

Détermination du facteur g et du décalage diamagnétique

On débute par la détermination du décalage diamagnétique associé aux transitions E^* de la dyade D_1 . Pour ce faire, nous avons utilisé les deux transitions les plus intenses E_1^* et E_2^* . En moyennant l'écart en énergie de ces deux transitions en fonction du champ magnétique, on trouve une relation quadratique décrite par un coefficient diamagnétique de $\gamma_{D_1^*} = 5.29 \pm 0.10 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. Celui-ci est assez différent de celui obtenu pour l'exciton neutre de cette même dyade qui est de $\gamma_{D_1} = 1.99 \pm 0.06 \mu\text{eV}/\text{T}^2$.

Par la suite, on procède au même calcul pour la dyade D_5 , ce qui nous aidera à trouver la provenance des deux transitions T_1 et T_4 . Comme le calcul pour déterminer le coefficient diamagnétique dépend de la position des transitions en champ nul, on utilise les deux états dégénérés en champ nul T_2 et T_3 (les deux raies les plus intenses sur la figure 5.17). Le coefficient diamagnétique obtenu est de $\gamma_{D_5} = 2.27 \pm 0.07 \mu\text{eV}/\text{T}^2$. Contrairement au coefficient trouvé pour les états E^* de la dyade D_1 , cette valeur est seulement légèrement supérieure à celle trouvée pour les deux dyades précédentes qui était de $\gamma_{D_1} = 1.99 \pm 0.06 \mu\text{eV}/\text{T}^2$ pour la dyade dans le plan et de $\gamma_{D_3} = 1.84 \pm 0.08 \mu\text{eV}/\text{T}^2$ pour la dyade avec seulement deux transitions.

Ensuite, on utilise le coefficient diamagnétique pour déduire la position en champ nul des transitions T_1 et T_4 . Pour ce faire, on relie les transitions en suivant leur état de polarisation. La figure 5.18 montre la position des différentes raies en fonction du champ magnétique, la couleur des points différencie des deux états de polarisation circulaire. Les lignes noires indiquent une régression quadratique qui a été faite pour les états T_1 et T_4 . Lorsqu'on fixe le terme quadratique au coefficient γ_{D_5} , on trouve que la position en champ nul de ces deux transitions correspond à celle de la transition dégénérée (à l'intérieur de l'incertitude sur la position des transitions qui est de quelques μeV). Ceci permet de conclure que ces deux transitions supplémentaires proviennent du même état dégénéré, observé en champ nul.

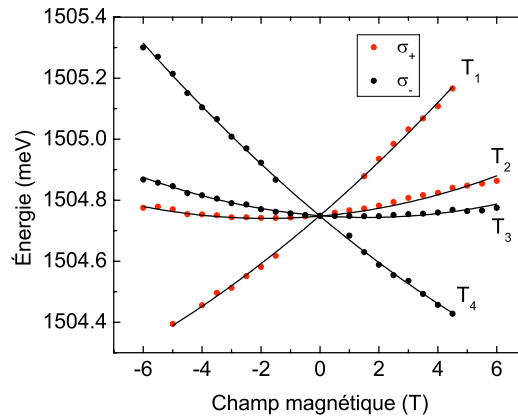


FIGURE 5.18 Photoluminescence d'une dyade d'azote unique D_5 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour des polarisations σ_+ et σ_- . Les quatre lignes représentent une régression quadratique où le terme quadratique est fixé par le coefficient diamagnétique $\gamma_{D_5} = 2.27 \pm 0.07 \mu\text{eV}/\text{T}^2$.

On peut maintenant comparer la variation en énergie des transitions observées pour ces deux dyades avec celles étudiées jusqu'à maintenant. Contrairement à ce qui a été observé pour les dyades D_1 et D_3 , la variation des états chargés n'est pas symétrique avec le champ magnétique, mais est plutôt symétrique par paire d'états. Ceci laisse supposer que ces paires de transitions proviennent d'états de spin opposé, confirmant qu'elles sont dégénérées en champ nul. On remarque une bonne différence sur la variation en énergie en fonction du champ magnétique pour les deux excitons chargés, dont on compare la variation moyenne des différentes transitions à partir d'une régression quadratique. Dans chacun des cas, le terme quadratique est fixé par le décalage diamagnétique. Pour la dyade D_5 , on trouve deux variations linéaires différentes (en valeur absolue) : une pour les transitions T_2 et T_3 et une seconde plus importante pour les transitions T_1 et T_4 . Pour la dyade D_1^* , il a été possible

de faire une régression quadratique seulement sur les transitions à plus haute énergie E_1^* et E_2^* puisque le comportement des autres transitions ne suit pas une relation aussi simple. Ces deux régressions sont présentées à la figure 5.19 où les deux polarisations ont été regroupées. Encore une fois, les lignes associées aux transitions E_3^* et E_4^* sont simplement des guides visuels.

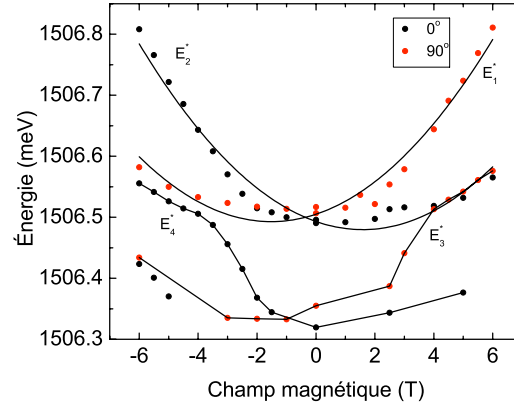


FIGURE 5.19 Photoluminescence de l'état E^* de la dyade D_1 en fonction de l'énergie et du champ magnétique pour une polarisation selon 0° 90° . Les lignes associées aux transitions E_1^* et E_2^* sont des régressions quadratiques tandis que les lignes associées aux transitions E_3^* et E_4^* sont simplement des guides visuels.

Ensuite, on compare les variations linéaires et quadratiques des deux excitons chargés avec celle de l'exciton neutre comme il est présenté au tableau 5.3. On constate qu'il y a une nette augmentation de la composante linéaire pour les deux excitons chargés comparativement à l'exciton neutre. Pour la dyade D_5 , on voit que le décalage diamagnétique est similaire à l'exciton neutre, ce qui indique que la composante Zeeman linéaire domine sur le décalage diamagnétique. Le tout montre que les facteurs g pour l'électron et le trou sont plus grand pour la dyade D_5 que pour la dyade D_1 . Dans le cas de la dyade D_1^* , on trouve en plus du terme linéaire important que le décalage diamagnétique l'est aussi. Le tout suggère que l'asymétrie observée provient à la fois d'un terme linéaire dominant et de l'effet d'anticroisement donc de mélange d'états excitoniques avec l'augmentation du champ magnétique.

TABLEAU 5.3 Composante moyenne linéaire (g en valeur absolue) et quadratique (γ) pour l'exciton neutre (dyade D_1) et les deux excitons chargés. Le premier terme linéaire pour la dyade D_5 provient de la moyenne des transitions T_2 et T_3 tandis que le deuxième terme provient des transitions T_1 et T_4 .

Dyade	$ g $ ($\mu\text{eV/T}$)		γ ($\mu\text{eV/T}^2$)
D_1	0.38 ± 0.17		1.99 ± 0.06
D_1^*	16.4 ± 0.40		5.29 ± 0.10
D_5	7.83 ± 0.58	82.3 ± 1.08	2.27 ± 0.07

Caractéristique générale et analyses des excitons chargés dans les boîtes quantiques

Pour comprendre pourquoi l'hypothèse d'assigner les transitions E^* et T à un exciton chargé est proposée, on débute en faisant ressortir les caractéristiques principales de l'émission par un exciton chargé dans une boîte quantique. Un exciton chargé consiste en un état à trois particules confinées dans la boîte quantique. Lorsqu'on crée des porteurs par excitation laser, il est possible qu'une particule supplémentaire soit injectée dans la structure [19]. Les interactions causées par cette particule additionnelle fait en sorte que l'énergie d'émission d'un exciton chargé sera différente de l'exciton neutre. Une fois que l'exciton se recombine, une particule demeure dans la boîte qui pourra créer un nouvel état excitonique ou qui sera éjectée lors d'une interaction avec des phonons. Dans un spectre d'une boîte quantique, il arrive d'observer plusieurs raies dont certaines sont assignées à des complexes chargés et même multiexcitoniques [12]. Comme l'énergie d'émission du complexe dépend de l'interaction entre les particules présentes, il est difficile de prédire l'énergie d'émission des excitons chargés, qui dépendra de la symétrie de la structure et du recouvrement des fonctions d'ondes des particules impliquées. Dans la plupart des cas étudiés, on retrouve la raie d'émission de l'exciton chargé négativement à plus basse énergie que l'exciton neutre tandis que celui chargé positivement se trouve à plus haute énergie [12, 49, 64]. Toutefois, pour certaines boîtes quantiques, les états excitoniques chargés se trouvent inversés en énergie par rapport à la raie excitonique neutre [50]. Bien que ces observations sont chose commune pour des boîtes quantiques, les états excitoniques chargés n'ont jamais été observés pour des dyades d'azotes autant dans le GaAs que dans le GaP.

Différentes techniques peuvent être utilisées pour déterminer la nature d'une raie provenant d'un exciton chargé, par exemple en étudiant l'intensité mesurée en fonction de l'intensité laser [19] ou encore en regardant l'évolution des différentes transitions lorsqu'on applique un

voltage [50, 66]. Pour notre étude, on s'attarde plutôt aux caractéristiques de la structure fine ainsi que sur la variation sous champ magnétique. La première caractéristique notable et importante d'un exciton chargé est qu'il ne peut y avoir d'interaction d'échange (a et b_i nul dans l'équation 4.3) [5]. Comme trois particules sont présentes dans la boîte, deux d'entre elles sont nécessairement identiques. Puisque le principe d'exclusion de Pauli nous dicte que deux fermions ne peuvent occuper un même état. Ceux-ci doivent donc être de spin opposé et leur spin total est nul (cette configuration est énergiquement la plus favorable). Or, on sait que l'interaction d'échange est une interaction de spin entre les particules, ce qui veut dire que le niveau fondamental de l'exciton chargé n'est pas affecté par celle-ci.

Une deuxième caractéristique importante est la variation du coefficient diamagnétique entre un exciton neutre et chargé. Le coefficient diamagnétique d'un exciton est lié au niveau de confinement des particules en jeu. Dans le cas d'une structure où le confinement est faible, l'énergie coulombienne va dominer sur l'énergie des particules simples [57] et on observe une différence entre le coefficient diamagnétique de l'exciton neutre et chargé. Toutefois, plus le confinement augmente, plus ce coefficient diminuera et tendra vers une même valeur pour les différents complexes excitoniques. Dans le régime de fort confinement, l'énergie des particules simples domine sur l'énergie coulombienne ce qui rend le coefficient diamagnétique indépendant de la charge [57]. Une autre interprétation du fait qu'on observe habituellement un coefficient diamagnétique égal pour des structures à fort confinement vient du fait qu'il est donné comme étant la différence du décalage de l'état initial et final [12]. Comme la particule supplémentaire se trouve dans les deux états, le coefficient diamagnétique sera le même que pour l'exciton neutre. Notons tout de même qu'une variation du coefficient diamagnétique peut être observé dans des structures à fort confinement dans le cas où il y a une grande différence entre l'étendue des fonctions d'ondes de l'électron et du trou [64].

Finalement, la dernière caractéristique qu'on veut étudier est la variation du facteur g entre un exciton chargé et un exciton neutre. Il a été observé que, dans le cas d'un exciton standard, il ne devrait pas y avoir de variation du facteur g des deux particules entre un exciton chargé et neutre [12]. Comme la particule supplémentaire est présente autant dans l'état initial et final, la variation sous champ magnétique de l'exciton qui se recombine ne devrait pas changer, ce qui justifie que la somme des facteurs g des deux particules ne changent pas. Toutefois, il est possible que ce facteur soit différent dans le cas où la charge supplémentaire provient d'une impureté voisine de la boîte quantique [5].

Un dernier aspect à aborder est la façon dont on traite habituellement d'un exciton chargé dans une boîte quantique sous l'effet d'un champ magnétique. Un schéma représentant la

variation de l'état initial et final sous l'effet d'un champ magnétique est présenté à la figure 5.20 et résume l'approche utilisée. On utilise ici un exciton chargé positivement pour expliquer le raisonnement, mais il serait similaire pour une charge supplémentaire négative. Notre état initial à trois particules est $|hhe\rangle$, pour indiquer deux trous lourds et un électron. Puisque le principe d'exclusion de Pauli impose que les deux trous soient de spin opposé, leur effet combiné avec le champ magnétique sera nul. La variation de l'énergie de l'état initial sera donc équivalente à avoir seulement un électron donc les deux états de spin $1/2$ vont se séparer avec l'application du champ. On trouve alors deux niveaux d'énergies pour l'état initial, $E_{\pm 1/2} = \pm \frac{1}{2}g_e\mu_B B$ (expression standard de l'énergie pour un électron sous champ magnétique). Pour ce qui est de l'état final, comme il y a eu recombinaison, il ne reste qu'un trou dans l'état $|h\rangle$. Puisque le trou dans une boîte quantique a un spin de $3/2$, la variation des niveaux d'énergies de l'état final avec le champ magnétique est $E_{\pm 3/2} = \pm \frac{3}{2}g_h\mu_B B$. On peut voir avec la figure 5.20 qu'on obtient quatre transitions possibles en considérant la variation sous champ magnétique des deux états impliqués. Les flèches noires et pointillées indiquent les transitions permises ($J = \pm 1$) et interdites ($J = \pm 2$) qui donnent comme expression de l'énergie :

$$\begin{aligned} E_1 &= \frac{1}{2}(g_e + 3g_h)\mu_B B, & E_2 &= \frac{1}{2}(g_e - 3g_h)\mu_B B, \\ E_3 &= \frac{1}{2}(-g_e + 3g_h)\mu_B B, & E_4 &= \frac{1}{2}(-g_e - 3g_h)\mu_B B. \end{aligned} \quad (5.3)$$

Finalement, on peut voir que cette approche ne peut faire la distinction entre un exciton chargé positivement ou négativement puisqu'en inversant le signe des particules, on trouve exactement les mêmes expressions d'énergie.

Il est possible de faire un parallèle entre le raisonnement expliqué plus haut et le modèle utilisé jusqu'à présent dans notre analyse. Il a été mentionné qu'une des caractéristiques de l'exciton chargé était qu'il ne pouvait y avoir d'interaction d'échange. On peut alors regarder les expressions d'énergie qu'on obtient avec notre modèle lorsque a et b_i sont nul (hamiltonien 4.3). Pour faire cette vérification, on utilise les expressions d'énergies obtenues avec notre modèle, mais en ne considérant que les trous lourds. Dans ce cas, la base utilisée comporte quatre états au lieu de huit. Les niveaux d'énergies pour une symétrie inférieure à D_{2d} avec un champ magnétique selon l'axe z (configuration Faraday) s'expriment ainsi [5] :

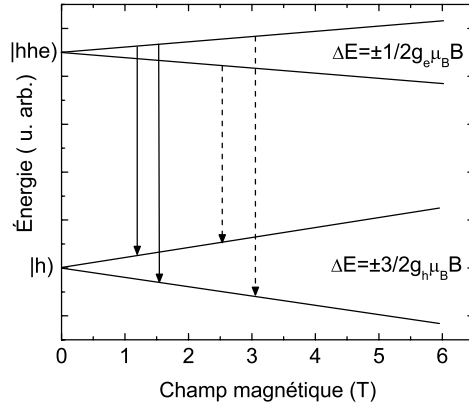


FIGURE 5.20 Schéma représentant la variation des niveaux d'énergies initial ($|hhe\rangle$) et final ($|h\rangle$) pour un exciton chargé positivement en fonction du champ magnétique. Les flèches pleines et pointillées indique les transitions permises et interdite.

$$\begin{aligned}
 E_1 &= \frac{1}{2}\delta_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\delta_1^2 + \beta_1^2}, & E_2 &= \frac{1}{2}\delta_0 - \frac{1}{2}\sqrt{\delta_1^2 + \beta_1^2}, \\
 E_3 &= -\frac{1}{2}\delta_0 + \frac{1}{2}\sqrt{\delta_2^2 + \beta_2^2}, & E_4 &= -\frac{1}{2}\delta_0 - \frac{1}{2}\sqrt{\delta_2^2 + \beta_2^2},
 \end{aligned} \tag{5.4}$$

avec δ_0 et δ_1 étant fonction des paramètres (a et b_i) de l'interaction d'échange et $\beta_1 = \mu_B(g_e + 3g_h)B_z$ et $\beta_2 = -\mu_B(g_e - 3g_h)B_z$. Dans le cas où il n'y a pas d'interaction d'échange, les termes δ_0 et δ_1 sont nul, ce qui donne comme expression de l'énergie $E = \frac{1}{2}(\pm g_e \pm 3g_h)\mu_B B_z$, identique à celles trouvées précédemment par la figure 5.20. Ce résultat n'est pas si surprenant si on retourne à la définition de notre hamiltonien 4.24. Comme il n'y a pas de champ cristallin dans le modèle n'impliquant que les trous lourds, en posant l'interaction d'échange nulle, il ne reste plus que le terme Zeeman et le décalage diamagnétique. Si on ne considère que cet hamiltonien, on peut voir que peu importe l'orientation du champ magnétique, celui-ci donne toujours comme énergies les équations données en 5.3. Les facteurs g des boîtes quantiques sont alors déterminé en analysant les termes linéaires des états excitoniques avec les équations 5.3.

Analyse de l'exciton chargé lié à une dyade

Avant de tenter une analyse plus approfondie des dyades D_1^* et D_5 , on explique les arguments qui nous indiquent que les transitions dégénérées sont associées à un exciton chargé. Il fut montré au chapitre précédent qu'un exciton neutre lié à une dyade dans le plan avait quatre transitions non dégénérées polarisées linéairement. L'observation d'une dégénérescence pourrait s'expliquer par une augmentation de la symétrie de la nanostructure. Par contre, si l'on tente de perturber la dyade, on ne peut que diminuer sa symétrie. De plus, on sait que les deux interactions causant la levée de dégénérescence en champ nul sont l'interaction d'échange et le champ cristallin. Puisque le champ cristallin est une caractéristique propre à la dyade et ne dépend pas des particules liées, celui-ci ne peut être modifié. Il apparaît donc évident que ce n'est qu'en supprimant l'interaction d'échange qu'on peut ramener la dégénérescence des niveaux. Comme ce fait est une caractéristique typique d'un exciton chargé, les transitions observées pour les dyades D_1^* et D_5 doivent nécessairement provenir d'un état chargé. Finalement, le fait d'observer systématiquement ces transitions à plus basse énergie suggère une interaction avec une particule supplémentaire qui est toujours de même signe, ce qui supporte notre explication.

Pour tenter de modéliser l'exciton chargé, on regarde s'il est possible d'utiliser la même démarche que celle des boîtes quantiques. On utilise la même base que celle présentée aux équations 4.8, mais cette fois en posant le paramètre a égal à zéro, comme il est présenté à la figure 5.21. Une première constatation évidente est qu'on obtient deux états dégénérés en champ nul. Ceci est dû au champ cristallin qui sépare les huit états en deux quadruplets puisque l'hamiltonien Zeeman est diagonal en configuration Faraday. Cette figure suggère en première approximation une explication possible pour les deux dyades chargées. Pour la dyade D_1^* , il est possible que les différentes transitions observées proviennent de deux groupes d'états dégénérés. En suivant cette hypothèse, on pourrait expliquer la dyade D_5 comme étant un exciton chargé pour lequel les transitions à plus basse énergie ne sont pas observables (similaire à l'étude faite pour la dyade D_3).

Premièrement, on peut voir une certaine ressemblance avec les observations faites pour la dyade D_1^* . On trouve un premier groupe dégénéré à plus haute énergie et le second groupe qui pourrait faire son apparition avec le champ magnétique. Dans le cas où ces deux groupes sont plus rapprochés, il serait envisageable qu'il y ait croisement entre des états provenant des deux groupes. L'anticroisement serait possible dans le cas où les états croisés seraient d'un même état de spin. Bien qu'on puisse reproduire vaguement l'allure de la dyade D_1^* , il fut impossible d'obtenir une régression satisfaisante.

Deuxièmement, en se basant sur les conclusions faites pour la dyade D_3 , une tentative de régression a été faite pour la dyade D_5 en utilisant seulement les transitions à plus haute énergie ou seulement celles à basse énergie. Toutefois, dans les deux cas, aucune régression n'a donné de bons résultats. La raison étant qu'il n'a jamais été possible d'avoir la bonne courbure pour les quatre états simultanément, qu'on se trouve dans le quadruplet supérieur ou inférieur. Pour le quadruplet supérieur, la courbure est adéquate pour les transitions T_2 et T_3 , mais trop prononcée pour les deux autres (voir figure 5.18 et 5.21). Dans le cas du quadruplet inférieur, ce sont les états T_1 et T_4 qui ont une bonne correspondance alors que les deux autres ont une courbure qui n'est pas assez prononcée.

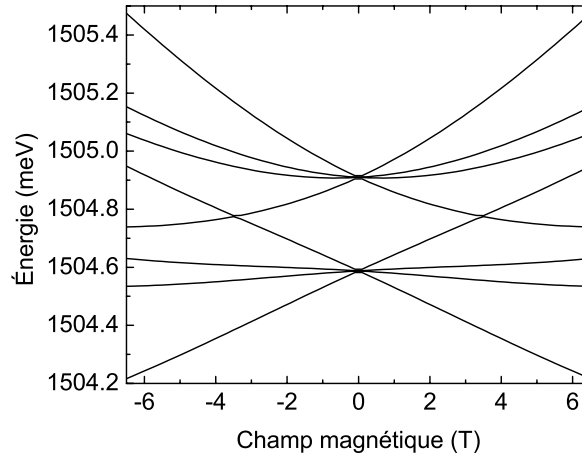


FIGURE 5.21 Énergie en fonction du champ magnétique pour une dyade dans le plan, calculé à partir de l'hamiltonien 4.2 en imposant que l'interaction d'échange soit nulle.

Ces deux tentatives permettent de conclure que le fait de mettre simplement l'interaction d'échange nulle dans un modèle à deux particules est beaucoup trop approximatif pour traiter adéquatement d'un exciton chargé lié à une dyade. Ce fait est toutefois prévisible si l'on compare une boîte quantique à une dyade un peu plus en détail. Dans le premier cas, on a un puits de potentiel autant pour l'électron que pour le trou, ce qui fait en sorte que la particule supplémentaire se trouve toujours dans la boîte après la recombinaison. Le tout justifie de traiter de l'effet Zeeman de deux particules, chacune étant soit dans l'état initial ou final. Pour ce qui est de la dyade, le potentiel qui vient lier le trou est causé par l'électron lié à la dyade. Dans le cas où l'on ajoute un trou supplémentaire, celui-ci ne sera plus lié à la dyade après la recombinaison puisque la dyade est répulsive pour les trous. Par contre, si la particule supplémentaire est un électron, elle pourrait rester lié à la dyade. Le tout suggère

que des interactions à trois particules liées à une dyade sont assez complexes et demandent un modèle considérant les trois particules.

Un second aspect qui vient complexifier de beaucoup l'analyse et le fait qu'il faut considérer à la fois les trous lourds et légers. Si on analyse le nombre de transitions possibles en considérant les différentes combinaisons entre les deux types de trous et l'électron, on devrait en observer un très grand nombre. En effet, le principe d'exclusion ne peut s'appliquer pour des trous de spin différent, ce qui augmente le nombre de transitions. Toutefois, une telle analyse néglige deux aspects qui pourraient venir réduire le nombre de transitions à ce qui a été observé. Premièrement, en faisant ces combinaisons, on ne regarde pas l'énergie de celles-ci. Il est donc possible qu'un certain nombre soit en fait dégénéré, ce qui viendrait diminuer le nombre d'états en champ nul. De plus, on sait que pour l'exciton neutre, les états de trous liés sont une combinaison de trous lourds et trous légers. Dans le cas où l'on ajoute un trou supplémentaire, il faudrait considérer la base d'état de trou de la dyade plutôt que de séparer les deux types de trous. Bien qu'il semble qu'un grand nombre de transitions soit possible pour des états à trois particules liés à une dyade, le fait est qu'on n'en observe très peu à champ nul. Il semblerait donc que les états régis par le principe d'exclusion soient les états qui soient le plus énergétiquement favorables. Cependant, avec notre analyse, il est impossible d'avoir une explication claire de ce comportement.

Bien que le fait d'avoir un mélange de trous lourds et trous légers peut aider à expliquer pourquoi il y a apparition d'états pour la dyade D_1^* , cela est moins évident pour la dyade D_5 . En effet, il s'est avéré que ces données pouvaient être modélisées très précisément en ne considérant qu'un seul type de trou (équations 5.3) et en ajoutant le coefficient diamagnétique. Il semblerait que pour cette dyade, le principe d'exclusion domine de façon encore plus drastique, forçant les trous à être dans le même mélange état, mais d'état de spin opposé pour avoir un état totalement dégénéré à champ nul. On comprend que, bien que ces deux dyades doivent provenir d'états chargés, elles possèdent des états relativement différents.

Il reste maintenant un aspect à traiter, les paramètres sous champ magnétique déterminés. Bien que les deux dyades présentent des paramètres différents, ceux-ci sont compatibles avec l'assignation de l'exciton chargé. Dans le premier cas, la dyade D_1^* présente un décalage diamagnétique et une composante Zeeman linéaire importante comparativement à l'exciton neutre. Comme indiqué précédemment, un décalage diamagnétique différent entre un exciton neutre et chargé peut s'observer dans le cas où il y a une différence de l'étendue des fonctions d'ondes de l'électron et du trou. Pour les facteurs g , bien qu'on sait que le terme linéaire est

grand, il est impossible de faire une comparaison avec l'exciton neutre.

Dans le second cas, le décalage diamagnétique similaire à l'exciton neutre suggère qu'il y a très peu de variation des fonctions d'ondes avec le cas chargé. Par contre, la prédominance du terme linéaire suggère que les facteurs g seront plus grand, ce qui laisse entrevoir que la charge supplémentaire pourrait provenir d'une impureté dans l'environnement, mais sans qu'elles viennent affecter la symétrie de la dyade. On peut alors conclure que la différence de comportement sous champ magnétique des deux excitons chargés observés se manifeste par des paramètres linéaires et quadratiques ayant des importances différentes. Cependant, il nous est impossible de pousser plus l'analyse puisque le modèle utilisé n'est plus adéquat. En considérant les trois particules en jeu, il est possible qu'une modélisation puisse expliquer cette différence marquée.

Nature de la charge supplémentaire

Il serait possible d'expliquer la variation du coefficient diamagnétique entre les deux excitons chargés par une charge supplémentaire négative. Plutôt qu'avoir un deuxième électron qui soit parfaitement localisé sur la dyade, il est possible que le trou moins localisé vienne lier un électron provenant de l'environnement de la dyade. Ce deuxième électron sera donc moins localisé. Il a été mentionné plus haut que le coefficient diamagnétique pouvait s'exprimer comme étant la différence entre le décalage de l'état initial et final. Le coefficient diamagnétique peut donc s'exprimer ainsi : $\gamma_{X-} = \gamma_{e1} + \gamma_h + \gamma_{e2} - \gamma_f$, l'indice $e1$ et $e2$ sert à différencier l'électron localisé et moins localisé alors que γ_f indique l'état final. Dans un premier cas, si la recombinaison s'effectue avec l'électron moins localisé, l'électron localisé n'aura pas d'effet sur le coefficient diamagnétique ($\gamma_{X-} = \gamma_h + \gamma_{e2}$). Comme ce coefficient est plus grand pour une particule dont la fonction d'onde est plus étendue, le coefficient diamagnétique total sera plus grand que celui de l'exciton neutre ($\gamma_X = \gamma_{e1} + \gamma_h$). Ce scénario permettrait alors d'expliquer le décalage observé pour la dyade D_1^* . De plus, si la recombinaison s'effectue avec l'électron localisé, l'état final sera composé d'un électron délocalisé, donnant le même coefficient diamagnétique que l'exciton neutre. Ce scénario pourrait alors expliquer le comportement de la dyade D_5 . Par contre, ce raisonnement ne permet pas d'expliquer pourquoi on observe qu'une seule des possibilités à la fois, alors que statistiquement, ces deux scénarios devraient se produire pour une même dyade chargée.

Conclusion

Pour conclure, rappelons que le fait d'observer des transitions dégénérées à champ nul pour une dyade de symétrie C_{2v} ne peut s'expliquer que par une interaction d'échange nulle, possible dans le cas d'un exciton chargé. Toutefois, cette interaction varie si l'on doit traiter d'un mélange de trous lourds et trous légers, ce qui pourrait expliquer la présence d'états additionnels dans le cas de la dyade D_1^* en particulier par un second groupe d'états dégénérés à plus basse énergie. Toutefois, il a été observé qu'il est possible que le principe d'exclusion soit prédominant, faisant en sorte que les états plus favorables soient pour des états identiques, mais de spins opposés. Ceci viendrait expliquer pourquoi la dyade D_5 a un comportement qui est identique au cas où il y aurait un seul type de trou. De plus, la différence des paramètres sous champ magnétique de ces deux dyades pourraient expliquer la différence marquée dans l'évolution sous champ magnétique de ces deux exciton chargés. Pour terminer, on suggère que la charge supplémentaire est négative, ce qui permet d'expliquer les coefficients diamagnétiques obtenus. Il reste que l'utilisation d'un modèle plus adéquat à trois particules semble essentielle pour faire une analyse plus approfondie de ces états chargés liés à une dyade.

Chapitre 6

Conclusion

Retour sur les principaux résultats

Ce mémoire présente une étude portant sur la caractérisation de dyades d'azote uniques dans le GaAs. Cette étude a permis d'approfondir la compréhension des états excitoniques associés à la nanostructure X_1 dont l'énergie d'émission se situe à 1508.6 meV en utilisant des techniques de photoluminescence et magnétophotoluminescence. En premier lieu, il fut question de la dégénérescence des états excitoniques pour deux dyades de même symétrie et distance interatomique, mais dont l'orientation dans le réseau cristallin est différente. Pour la première dyade (D_1), quatre états excitoniques ont été observés, chacun d'eux étant polarisé linéairement. En identifiant ces états E_i en ordre décroissant en énergie, il fut observé que les états E_1 et E_4 étaient toujours de même polarisation tandis que les deux autres états, E_2 et E_3 , possédaient une polarisation orthogonale. Connaissant les directions cristallographiques de l'échantillon correspondant aux angles de polarisations mesurés, il fut possible de déterminer l'orientation absolue de la dyade dans l'échantillon. En effet, basé sur un modèle permettant de calculer l'état de polarisation des états excitoniques, il a été constaté que la polarisation des états E_1 et E_4 était toujours orienté selon l'axe de la dyade. Cette dyade a donc été assignée à la direction $[110]$, indiquant qu'elle se trouve dans un plan perpendiculaire à la direction d'observation. De plus, ces diverses considérations ont permis de confirmer que la symétrie de la dyade étudiée était bien C_{2v} , qui est associée à une dyade dont les atomes d'azote se trouvent soit en premier ou en quatrième voisin. De plus, il fut constaté que l'environnement local de la dyade jouait un rôle important sur l'énergie d'émission ainsi que la position respective des différentes transitions. Toutefois, malgré ces variations, en analysant plusieurs dyades, une relation linéaire fut observée entre l'écart en énergie des transitions E_1 et E_2 par rapport aux transitions E_3 et E_4 . Le tout implique une relation qui est indépendante de l'environnement malgré son influence apparente.

Ensuite, certaines différences ont été remarquées pour la seconde dyade (D_2). Tout d'abord, cinq états excitoniques ont été observés au lieu des quatre habituels. De plus, bien que la

polarisation des états soit toujours linéaire, on trouve un écart de 45° entre la polarisation des états des dyades D_1 et D_2 . En utilisant le même modèle, il fut constaté que six transitions excitoniques étaient en principe autorisées, chacun des trois axes de la dyade correspondant à deux états de même polarisation linéaire. Considérant le nombre d'états observables ainsi que l'angle de polarisation des états, ceci a permis de conclure que la seconde dyade était plutôt selon la direction $[101]$ donc dans un plan se trouvant à 45° par rapport à la direction d'observation.

L'hamiltonien de spin qui a servi à faire la modélisation de dyades a permis de quantifier deux aspects responsables de la levée de dégénérescence des états en champ nul, soit l'interaction d'échange électron-trou ainsi que la déformation locale du champ cristallin. Comme la convergence du modèle n'était pas unique, il a été possible de déterminer une plage de validité pour chacun des paramètres qui entrent en jeu. En plus, il a été constaté que le terme dominant de ce champ cristallin est positif et représente la contrainte selon l'axe de la dyade, indiquant que la dyade est en tension. La composante perpendiculaire à la dyade a une faible importance sur la levée de dégénérescence des états excitoniques liés à une dyade d'azote.

Par la suite, des mesures sous l'effet d'un champ magnétique ont été effectuées pour le cas de la dyade dans le plan. Aucune levée de dégénérescence supplémentaire n'a été observée avec l'augmentation du champ magnétique, confirmant l'absence de dégénérescence en champ nul. En effectuant la moyenne des déplacements en énergie des quatre transitions avec le champ magnétique, il fut possible d'identifier un faible décalage diamagnétique. À partir de celui-ci fut estimé le rayon moyen de la fonction d'onde de l'électron et du trou, confirmant premièrement un haut niveau de localisation des particules. De plus, le fait d'obtenir un électron qui soit plus localisé que le trou supporte le modèle HTL habituellement utilisé pour traiter d'impuretés isoélectroniques. Puisqu'il n'a pas été possible d'obtenir une convergence unique à l'aide du modèle utilisé, une plage de validité à tout de même été déterminée pour les facteurs g autant pour l'électron que le trou. Il a toutefois été difficile de conclure sur ces paramètres vus leurs plages relativement larges.

Dans la seconde partie de ce mémoire, il fut question de deux autres types de dyades orientées dans le plan, mais dont leur émission se distinguait de celles généralement observées. Dans un premier cas, la dyade observée présentait seulement deux états plutôt que quatre. L'analyse faite sur cette dyade a permis de conclure que les transitions observées provenaient des deux transitions observables à plus haute énergie d'une dyade habituelle. Les principales raisons de cette assignation sont que la moyenne en énergie des deux transitions de ces dyades est proche de l'énergie des transitions à plus haute énergie des dyades présentant les quatre

raies habituelles, en plus d'avoir un comportement sous champ magnétique qui s'y apparente davantage.

Pour le second cas, deux dyades présentant une transition supplémentaire et dégénérée à plus basse énergie ont été étudiées. Certaines considérations ont permis d'assigner cette transition à celle d'un exciton chargé. Tout d'abord, le fait d'observer cette transition systématiquement à plus basse énergie suggère que les états excitoniques sont perturbés par une particule supplémentaire. L'ajout d'une charge supplémentaire a pour effet de modifier l'énergie d'émission de l'exciton, cette déviation étant fonction du confinement, de l'énergie de liaison ainsi que de la charge. De plus, comme la symétrie C_{2v} lève obligatoirement toutes les dégénérescences en champ nul, la seule façon d'obtenir une transition qui soit dégénérée est en ayant une interaction d'échange nulle, caractéristique principale de l'exciton chargé. Le signe de la charge serait négatif, ce qui permettrait d'expliquer les coefficients diamagnétiques obtenus. Toutefois, ces deux dyades ont une variation sous champ qui est différente. Dans un premier cas, cette variation comporte une composante diamagnétique importante et la transition dégénérée observée à champ nul se divise en deux singulets. De plus, deux singulets apparaissent à plus faible énergie. Pour le second cas, on observe que la transition dégénérée est en fait un quadruplet dont la variation sous champ est dominée par une composante Zeeman linéaire importante. Toutefois, il est difficile de conclure de manière plus précise puisqu'un modèle à deux particules est clairement inadéquat pour traiter de ce problème et aucun modèle traitant des d'excitons chargés n'a été développé à ce jour.

Considérations futures pour la suite du projet

Ce projet de maîtrise a permis d'approfondir notre compréhension des dyades isoélectroniques et ouvre des possibilités pour de futures expériences. Un premier aspect qui serait intéressant d'investiguer concerne les paramètres obtenus en champ nul. Il est possible que ceux-ci puissent être utilisés pour tenter de faire une assignation plus adéquate des différents complexes excitoniques liés aux dyades d'azote. Bien qu'il a été possible de confirmer la symétrie de la dyade étudiée en analysant la polarisation des photons émis, il n'a pas été possible d'analyser la séparation interatomique des dyades X_1 et X_2 . Par contre, on pourrait s'attendre à ce que l'amplitude de l'interaction d'échange ainsi que la perturbation causée par le champ cristallin soient fonction de la distance séparant les atomes d'azote. En particulier, on devrait s'attendre à une diminution de ceux-ci avec l'augmentation de la distance. Le tout suggère qu'en analysant ces paramètres comme il a été fait au cours de ce travail pour les dyades X_1 et X_2 , il serait possible de déterminer leur distance interatomique et confirmer

finalement si le premier ou quatrième voisin minimise l'énergie d'émission. Évidemment, un tel traitement ne pourra être possible que dans la mesure où les plages de paramètres pour les deux complexes ne se chevauchent pas. Le même traitement pourrait aussi être effectué pour les nombreux complexes observés dans le GaP. Une analyse conjointe du nombre d'états observables, de leurs polarisations ainsi que leurs paramètres en champ nul pourrait alors servir d'outil pour faire une meilleure assignation expérimentale.

Par contre, bien que l'influence de l'environnement sur les états excitoniques a été observée dans plusieurs cas différents, il reste qu'il n'a pas été possible avec le type de mesure effectuée de conclure sur la nature de la perturbation. Pour les dyades habituelles, l'effet s'est transposé comme une variation sur la position en énergie. Un cas beaucoup plus drastique est illustré par les dyades à deux transitions observables. Dans chacun des cas, l'origine exacte de la perturbation demeure inconnue. Plusieurs possibilités sont envisageables, par exemple un défaut cristallin qui peut soit agir comme un piège de charge ou encore venir perturber la fonction d'onde excitonique, mais sur une plus longue portée. La présence d'autres types d'impuretés ou de dopants à proximité de la dyade pourrait aussi venir modifier les états observables. Dans tous les cas, il apparaît évident, à l'aide de cet échantillon, qu'il est impossible de s'affranchir totalement de l'effet de l'environnement de la dyade et qu'il faudra tenir compte des légères déviations qu'elle entraîne.

Plusieurs questions demeurent sans réponse en ce qui concerne l'exciton chargé. D'après l'analyse qui a été effectuée, il est difficile d'avoir une explication claire quant à la provenance des différents états. Il semble que la différence entre les deux types d'excitons chargés réside dans la différence de paramètres sous champ magnétique. Il apparaît évident qu'une analyse plus poussée nécessite un modèle qui considère adéquatement un système à trois particules. Toutefois, bien que ce type de modèle soit plus général, il faudra voir si celui-ci permet d'expliquer pourquoi les états régis par le principe d'exclusion de Pauli semblent être ceux de plus faible énergie, puisqu'on pourrait s'attendre à un grand nombre de transitions dans le cas d'un système de deux trous pouvant être de différentes compositions avec un électron. Un modèle à trois particules devra aussi considérer les différences qu'a une dyade par rapport à une boîte quantique. En particulier, puisque celle-ci est attractive pour un électron, mais répulsive pour un trou, l'état final d'un exciton chargé sera différent tout dépendant de la charge supplémentaire.

Toutefois, d'un point de vue pratique, les dyades perturbées pourraient s'avérer fort intéressantes. Lors de mesures, on trouve en général un grand nombre de dyades à deux transitions observable ainsi que des excitons chargés. D'un point de vue de source de photons, ces deux

états pourraient être intéressants vu la dégénérescence plus faible des transitions en champ nul, permettant d'avoir une source émettant à une ou deux longueurs d'onde plutôt que quatre ou cinq. Bien évidemment, il faudrait étudier l'influence des états non radiatifs pour vérifier s'ils sont plus dominants sur le taux d'émission lorsqu'il y a moins d'états radiatifs comparativement à une dyade présentant quatre transitions.

On peut donc conclure que ce projet ouvre un grand nombre de possibilités pour la suite de l'étude des impuretés isoélectroniques. La réponse aux différentes questions supplémentaires, en particulier concernant la perturbation des états excitoniques, devrait être une autre étape importante pour la compréhension de ces nanostructures. Finalement, on voit que si on arrive à tirer profit des caractéristiques particulières de ces dyades, elles auront un potentiel très intéressant pour des applications comme source de photons.

Références

- [1] ABBARCHI, M., KURODA, T., MANO, T., SAKODA, K. et GURIOLI, M. (2010). Magneto-optical properties of excitonic complexes in GaAs self-assembled quantum dots. *Phys. Rev. B*, 80, 035334.
- [2] ABRAGAM, A. (1970). *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Metal Ions*. Clarendon, Oxford.
- [3] AKOPIAN, N., LINDNER, N. H., POEM, E., BERLATZKY, Y., AVRON, J., GERSHONI, D., GERARDOT, B. D. et PETROFF, P. (2006). Entangled photon pairs from semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. Lett.*, 96, 130501.
- [4] ASCHROFT, N. W. et MERMIN, N. D. (1976). *Solid state physics*. Nelson Thomson Learning.
- [5] BAYER, M., ORTNER, G., STERN, O., KUTHER, A., GORBUNOV, A. A., FORCHEL, A., HAWRYLAK, P., FAFARD, S., HINZER, K., REINECKE, T. L., WALCK, S. N., REITHMAIER, J. P., KLOPF, F. et SCHAFER, F. (2002). Fine structure of neutral and charged excitons in self-assembled In(Ga)As/(Al)GaAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, 65, 195315.
- [6] BAYER, M., WALCK, S. N., REINECKE, T. L. et FORCHEL, A. (1998). Exciton binding energies and diamagnetic shifts in semiconductor quantum wires and quantum dots. *Phys. Rev. B*, 57, 6584.
- [7] BENNETT, A. J., ELLIS, D. J. P., SHIELDS, A. J., ATKINSON, P., FARRER, I. et RITCHIE, D. A. (2007). Observation of the Purcell effect in high-index-contrast micropillars. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 191911.
- [8] BENNETT, C. H. et BRASSARD, G. (1984). Quantum Cryptography : Public Key Distribution and Coin Tossing. *Proceedings of The IEEE International Conference on Computer, Systems and Signal Processing, Bangalore, India*. 175.
- [9] BENNETT, C. H., BRASSARD, G. et MERMIN, N. D. (1992). Quantum Cryptography without Bell's Theorem. *Phys. Rev. Lett.*, 68, 557.
- [10] BENSON, O., SANTORI, C., PELTON, M. et YAMAMOTO, Y. (2000). Regulated and Entangled Photons from a Single Quantum Dot. *Phys. Rev. Lett.*, 84, 2513.
- [11] BRYANT, G. et SOLOMON, G., éditeurs (2005). *Optics of Quantum Dots and Wires*. Artech House.

- [12] CADE, N. I., GOTOH, H., KAMADA, H., NAKANO, H. et OKAMOTO, H. (2006). Fine structure and magneto-optics of exciton, trion, and charged biexciton states in single InAs quantum dots emitting at 1.3 μm . *Phys. Rev. B*, 73, 115322.
- [13] CHO, K. (1976). Unified theory of symmetry-breaking effects on excitons in cubic and wurtzite structures. *Phys. Rev. B*, 14, 4463.
- [14] CHO, K., SUGA, S., DREYBRODT, W. et WILLMANN, F. (1975). Theory of degenerate 1s excitons in zinc-blende-type crystals in a magnetic field : exchange interaction and cubic anisotropy. *Phys. Rev. B*, 11, 1512.
- [15] COHEN-TANNOUDJI, C., DIU, B. et LALOË, F. (1993). *Mécanique quantique*. Herman éditeurs des sciences et des arts.
- [16] DEAN, P. J. et FAULKNER, R. A. (1969). Zeeman Effect and Crystal-Field Splitting of Excitons Bound to Isoelectronic Bismuth in Gallium Phosphide. *Phys. Rev.*, 185, 1064.
- [17] FAULKNER, R. A. (1968). Toward a Theory of Isoelectronic Impurities in Semiconductors. *Phys. Rev.*, 175, 991.
- [18] FELICI, M., POLIMENI, A., MIRIAMETRO, A., CAPIZZI, M., XIN, H. P. et TU, C. W. (2005). Free carrier and/or exciton trapping by nitrogen pairs in dilute $\text{GaP}_{1-x}\text{N}_x$. *Phys. Rev. B*, 71, 045209.
- [19] FINLEY, J. J., ASHMORE, A. D., LEMAITRE, A., MOWBRAY, D. J., SKOLNICK, M. S., ITSKEVICH, I. E., MAKSYM, P. A., HOPKINSON, M. et KRAUSS, T. F. (2001). Charged and neutral exciton complexes in individual self-assembled In(Ga)As quantum dots. *Phys. Rev. B*, 63, 073307.
- [20] FRANCOEUR, S., KLEM, J. F. et MASCARENHAS, A. (2004). Optical Spectroscopy of Single Impurity Centers in Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 93, 067403.
- [21] FRANCOEUR, S. et MARCET, S. (soumis pour publication). Effect of symmetry-breaking perturbations on excitonic states bound to systems of reduced symmetry. *Phys. Rev. B*.
- [22] GIL, B., CAMASSEL, J., ALBERT, J. P. et MATHIEU, H. (1986). Local symmetry of nitrogen pairs in GaP. *Phys. Rev. B*, 33, 2690.
- [23] GIL, B., CAMASSEL, J., MERLE, P. et MATHIEU, H. (1982). J-J coupling and local-field effects on N-N pairs spectra in GaP. *Phys. Rev. B*, 25, 3987.
- [24] GILLILAND, G. D. (1997). Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Mat. Sci. Eng.*, 18, 99.
- [25] HÖGELE, A., GALLAND, C., WINGER, M. et IMAMOGLU, A. (2008). Photon Antibunching in the Photoluminescence Spectra of a Single Carbon Nanotube. *Phys. Rev. Lett.*, 101, 217401.

- [26] HOPFIELD, J. J., THOMAS, D. G. et LYNCH, R. T. (1966). Isoelectronic donors and acceptors. *Phys. Rev. Lett.*, 17, 312.
- [27] IKEZAWA, M., SAKUMA, Y. et MASUMOTO, Y. (2007). JJAP Express Letter Single Photon Emission from Individual Nitrogen Pairs in GaP. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 46, 871.
- [28] KARAISKAJ, D., MASCARENHAS, A., KLEM, J. F., VOLZ, K., STOLZ, W., ADAM-CYK, M. et TIEDJE, T. (2007). Excitons bound to nitrogen pairs in GaAs as seen by photoluminescence of high spectral and spatial resolution. *Phys. Rev. B*, 76, 125209.
- [29] KENT, P. R. C. et ZUNGER, A. (2001). Theory of electronic structure evolution in GaAsN and GaPN alloys. *Phys. Rev. B*, 64, 115208.
- [30] KITA, T., HARADA, Y. et WADA, O. (2008). Fine structure splitting of isoelectronic bound excitons in nitrogen-doped GaAs. *Phys. Rev. B*, 77, 193102.
- [31] KITA, T. et WADA, O. (2006). Bound exciton states of isoelectronic centers in GaAs :N grown by an atomically controlled doping technique. *Phys. Rev. B*, 74, 035213.
- [32] KLEEMANS, N. A. J. M., BREE, J. V., BOZKURT, M., VAN VELDHoven, P. A., NOUWENS, P. A., NÖTZEL, R., SILOV, A. Y., KOENRAAD, P. M. et FLATTÉ, M. E. (2009). Size-dependent exciton g- factor in self-assembled InAs/InP quantum dots. *Phys. Rev. B*, 79, 045311.
- [33] KLINGSHIRN, C. (2007). *Semiconductor Optics*. Springer, troisième édition.
- [34] KULAKOVSKII, V. D., BACHER, G., WEIGAND, R., FORCHEL, A., BOROVITSKAYA, E., LEONARDI, K. et HOMMEL, D. (1999). Fine Structure of Biexciton Emission in Symmetric and Asymmetric CdSe/ZnSe Single Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 82, 1780.
- [35] LIU, X., PISTOL, M.-E. et SAMUELSON, L. (1990). Excitons bound to Nitrogen pairs in GaAs. *Phys. Rev. B*, 42, 7504.
- [36] LIU, X., PISTOL, M.-E., SAMUELSON, L., SCHWETLICK, S. et SEIFERT, W. (1990). Nitrogen pair lumescence in GaAs. *Appl. Phys. Lett.*, 56, 1451.
- [37] LOUNIS, B. et MOERNER, W. E. (2000). Single photons on demand from a single molecule at room temperature. *Nature*, 407, 491.
- [38] LOUNIS, B. et ORRIT, M. (2005). Single-photon sources. *Rep. Prog. Phys.*, 68, 1129.
- [39] MARCET, S., OUELLET-PLAMONDON, C. et FRANCOEUR, S. (2009). High spatial resolution confocal microscope with independent excitation and detection scanning capabilities. *Rev. Sci. Instr.*, 80, 063101.
- [40] MARCET, S., OUELLET-PLAMONDON, C., KLEM, J. F. et FRANCOEUR, S. (2009). Single nitrogen dyad magnetoluminescence in GaAs. *Phys. Rev. B*, 80, 245404.

- [41] MERZ, J. L., FAULKNER, R. A. et DEAN, P. J. (1969). Excitonic Molecule Bound to the Isoelectronic Nitrogen Trap in GaP. *Phys. Rev.*, 188, 1228.
- [42] MICHLER, P., IMAMOGLU, A., MASON, M. D., CARSON, P. J., STROUSE, G. F. et BURATTO, S. K. (2000). Quantum correlation among photons from a single quantum dot at room temperature *. *Nature*, 406, 968.
- [43] MOERNER, W. E. (2004). Single-photon sources based on single molecules in solids. *New Journal of Physics*, 6, 88.
- [44] MONEMAR, B., LINDEFELT, U. et CHEN, W. M. (1987). Electronic structure of bound excitons in semiconductors. *Physica* 146B, 256.
- [45] MORGAN, J. V. W. et MORGAN, T. N. (1970). Stress Effects on Excitons Bound to Axially Symmetric Defects in Semiconductors. *Phys. Rev. B*, 1, 739.
- [46] MULLER, A., BIANUCCI, P., PIERMAROCCHI, C., FORNARI, M., ROBIN, I. C., ANDRÉ, R. et SHIH, C. K. (2006). Time-resolved photoluminescence spectroscopy of individual Te impurity centers in ZnSe. *Phys. Rev. B*, 73, 081306.
- [47] NAM, S. B., REYNOLDS, D. C., LITTON, C. W., ALMASSY, R. J., COLLINS, T. C. et WOLFE, C. M. (1976). Free-exciton energy spectrum in GaAs. *Phys. Rev. B*, 13, 761.
- [48] NIE, S., CHIU, D. T. et ZARE, R. N. (1994). Probing individual molecules with confocal fluorescence microscopy. *Science*, 266, 1018.
- [49] OBERLI, D. Y., BYSZEWSKI, M., CHALUPAR, B., PELUCCHI, E., RUDRA, A. et KAPON, E. (2009). Coulomb correlations of charged excitons in semiconductor quantum dots. *Phys. Rev. B*, 80, 165312.
- [50] POEM, E., SHEMESH, J., MARDERFELD, I., GALUSHKO, D., AKOPIAN, N., GERSHONI, D., GERARDOT, B. D., BADOLATO, A. et PETROFF, P. M. (2007). Polarization sensitive spectroscopy of charged quantum dots. *Phys. Rev. B*, 76, 235304.
- [51] REGELMAN, D. V., MIZRAHI, U., GERSHONI, D. et EHRENFREUND, E. (2001). Semiconductor quantum dot : A quantum light source of multicolor photons with tunable statistics. *Phys. Rev. Lett.*, 87, 257401.
- [52] SAKUMA, Y., IKEZAWA, M., WATANABE, M. et MASUMOTO, Y. (2008). Isoelectronic nitrogen d-doping in GaP and single-photon emission from individual nitrogen pairs. *Journal of Crystal Growth*, 310, 4790.
- [53] SALEH, B. E. A. et TEICH, M. C. (2007). *Fundamentals of Photonics*. John Wiley, Hoboken New Jersey, seconde édition.

- [54] SANTORI, C., FATTAL, D., VUCKOVIC, J., SOLOMON, G. S. et YAMAMOTO, Y. (2002). Indistinguishable photons from a single-photon device. *Nature*, 419, 594.
- [55] SANTORI, C., PELTON, M., SOLOMON, G., DALE, Y. et YAMAMOTO, Y. (2001). Triggered single photons from a quantum dot. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 1502.
- [56] SCHNEIDER, C., HEINDEL, T., HUGGENBERGER, A., WEINMANN, P., KISTNER, C., KAMP, M., REITZENSTEIN, S. et FORCHEL, A. (2009). Single photon emission from a site-controlled quantum dot-micropillar cavity system. *Appl. Phys. Lett.*, 94, 111111.
- [57] SCHULHAUSER, C., HAFT, D., WARBURTON, R. J., KARRAI, K., GOVOROV, A. O., KALAMEITSEV, A. V., CHAPLIK, A., SCHOENFELD, W. V., GARCIA, J. M., PETROFF, P. M., QD, I., QD, T. I. et QD, T. (2002). Magneto-optical properties of charged excitons in quantum dots. *Phys. Rev. B*, 193303.
- [58] SHIELDS, A. J. (2007). Semiconductor quantum light sources. *Nat. photon.*, 1, 215.
- [59] STEVENSON, R. M., YOUNG, R. J., P, A., COOPER, K., RITCHIE, D. A. et SHIELDS, A. J. (2006). A semiconductor source of triggered entangled photon pairs. *Nature*, 439, 179.
- [60] STEVENSON, R. M., YOUNG, R. J., SEE, P., GEVAUX, D. G., COOPER, K., ATKINSON, P., FARRER, I., RITCHIE, D. A. et SHIELDS, A. J. (2006). Magnetic-field-induced reduction of the exciton polarization splitting in InAs quantum dots. *Phys. Rev. B*, 73, 033306.
- [61] STRAUF, S., STOLTZ, N. G., RAKHER, M. T., COLDREN, L. A., PETROFF, P. M. et BOUWMEESTER, D. (2007). High-frequency single-photon source with polarization control. *Nat. photon.*, 1, 704.
- [62] THOMAS, D. G. et HOPFIELD, J. J. (1966). Isoelectronic Traps Due to Nitrogen in Gallium Phosphide. *Phys. Rev.*, 150, 680.
- [63] THOMAS, D. G., HOPFIELD, J. J. et FROSCH, C. J. (1965). Isoelectronic traps due to nitrogen in Gap. *Phys. Rev. Lett.*, 15, 857.
- [64] TSAI, M.-F., LIN, H., LIN, C.-H., LIN, S.-D., WANG, S.-Y., LO, M.-C., CHENG, S.-J., LEE, M.-C. et CHANG, W.-H. (2008). Diamagnetic Response of Exciton Complexes in Semiconductor Quantum Dots. *Phys. Rev. Lett.*, 101, 267402.
- [65] WALCK, S. N., REINECKE, T. L., COULOMB, T. et HAMILTONIAN, T. (1998). Exciton diamagnetic shift in semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, 57, 9088.
- [66] WARBURTON, R. J., SCHÄFLEIN, C., HAFT, D., BICKEL, F., LORKE, A., KARRAI, K., GARCIA, J. M., SCHOENFELD, W. et PETROFF, P. M. (2000). Optical emission from a charge-tunable quantum ring. *Nature*, 405, 926.

- [67] WEISBUCH, C. et HERMANN, C. (1977). Optical detection of conduction-electron spin resonance in GaAs, $\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x\text{As}$, and $\text{Ga}_{1-x}\text{Al}_x\text{As}$. *Phys. Rev. B*, 15, 816.
- [68] WILLMANN, F., SUGA, S., DREYBRODT, W. et CHO, K. (1974). Magneto-reflectance of the 1S exciton ground states in InP and GaAs. *Solid State Commun.*, 14, 783.
- [69] WU, E., RABEAU, J. R., ROGER, G., TREUSSART, F., ZENG, H., GRANGIER, P., PRAWER, S. et ROCH, J.-F. (2007). Room temperature triggered single-photon source in the near infrared. *arXiv*, 1–12.
- [70] YU, P. Y. et CARDONA, M. (2005). *Fundamentals of Semiconductors*. Springer, troisième édition.
- [71] ZHANG, Y. et MASCARENHAS, A. (2000). Isoelectronic impurity states in GaAs :N. *Phys. Rev. B*, 61, 562.
- [72] ZHAO, H., DON, B. D., MOEHL, S., KALT, H., OHKAWA, K. et HOMMEL, D. (2003). Spatiotemporal dynamics of quantum-well excitons. *Phys. Rev. B*, 67, 035306.
- [73] ZHAO, Q. X. et MONEMAR, B. (1988). Electronic structure of the substitutional nitrogen NN1 pair in GaP from photoluminescence excitation and Zeeman spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38, 1397.